

MODIFICATIONS DES MONOCOUCHEs ORGANIQUES INDUITES PAR EXCITATIONS  
ÉLECTRONIQUES : CARACTÉRISATION DE DISSOCIATIONS DES MOLÉCULES  
ADSORBÉES À L'AIDE DE LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.

par

Caroline Olsen

mémoire présenté au Département de chimie en vue  
de l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.)

FACULTÉ DES SCIENCES  
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, février 1997



National Library  
of Canada

Acquisitions and  
Bibliographic Services

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

Bibliothèque nationale  
du Canada

Acquisitions et  
services bibliographiques

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

*Your file Votre référence*

*Our file Notre référence*

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-21807-4

**Pour Diane Lessard Olsen,**

qui a exercé un impact positif sur ma vie entière  
par son courage exemplaire et sa détermination

## SOMMAIRE

L'excitation électronique des couches minces provoque des modifications chimiques et physiques des surfaces organiques. Un canon à électrons situé à l'intérieur d'un système à ultravide est utilisé pour effectuer les expériences de bombardement. Les substrats utilisés sont les *n*-alcanethiols et les molécules fonctionnalisées (le *p*-nitrothiophénol et l'acide hexadécanoïque). Les molécules sont chimisorbées sur des couches minces d'or et sont appelées monocouches autoassemblées. Ces monocouches sont très bien ordonnées sur la surface, de sorte que nous connaissons bien l'endroit où se situent les groupements dans l'espace ainsi que leur orientation. Dans ces études d'impacts électroniques, on utilise la spectroscopie infrarouge avec transformée de Fourier par réflexion-absorption (FTIR-RAS) qui nous donne de l'information directe sur la structure, la composition des monocouches organiques et leurs modifications durant le bombardement par les électrons (0-75 eV). Le but de ces études est de comprendre les phénomènes induits: dissociations et réactions chimiques. Les processus d'interactions (chimiques et physiques) entre les électrons et les molécules chimisorbées sur les surfaces ne sont pas souvent bien connus. En particulier, l'influence du substrat sur les états excités (ex: le temps de vie) n'a pas été considérée en profondeur.

À l'aide de la spectroscopie FTIR-RAS, les sections efficaces de modifications moléculaires ont été mesurées par la diminution de l'absorbance infrarouge de groupements (tels :  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{NO}_2$ ) par rapport à la quantité d'électrons qui bombardent la surface. Les résultats obtenus sont fonction de la composition moléculaire et de la séparation entre le site excité et le substrat métallique. Les résultats démontrent clairement que : 1) les dissociations observées sont les résultats de processus résonants d'attachements dissociatifs des électrons (DEA) à 10 eV; 2) l'augmentation de la longueur de la chaîne favorise les modifications induites par les électrons (situées préférentiellement à l'interface film/vide); 3) la proximité du substrat métallique provoque une relaxation non-radiative des états excités diminuant les temps de vie de ces états excités de 26 fs à 2-10 fs (valeurs calculées) et les valeurs de sections efficaces de dissociations; 4) on observe des canaux spécifiques de dissociation (ex: C-H de  $\text{CH}_3$  et non C-C de la chaîne aliphatique), ce qui amène la possibilité



d'exciter et de dissocier de manière sélective les différents groupements à l'intérieur d'une même molécule d'une monocouche organique.

## REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je remercie le professeur Paul Rowntree qui m'a permis d'effectuer des études graduées dans son laboratoire. Il m'a permis d'évoluer à ses côtés, dans le domaine complexe qu'est la science des surfaces. Je suis très reconnaissante de la formation que j'ai reçue, ainsi que de la confiance qui m'a été attribuée. Merci pour ce bagage de connaissances qui m'a apporté une plus grande autonomie et un jugement scientifique plus critique.

Par la suite, je tiens à remercier les autres membres du laboratoire, Kim Truong, Jing Kang, Jean-François Picard et Hugo Langlois qui ont contribué à rendre plus agréables les longues journées de labeur. Je remercie particulièrement Kim pour ses judicieux conseils lors de mon apprentissage. Merci aussi à Jean-François Picard pour sa disponibilité lorsque j'avais besoin de quelqu'un pour m'aider lors de divers travaux effectués sur mon appareil à ultravide.

Je remercie sincèrement ma mère, Diane Lessard Olsen, qui a toujours su utiliser les bons mots pour me redonner du courage dans les moments difficiles. Je remercie particulièrement mon fiancé, Jean-Philippe Gagnon, pour sa compréhension et sa générosité. Malgré les distances qui nous séparent, j'ai toujours senti votre présence très fortement. Merci à vous deux pour tous vos encouragements et pour ce support moral si important pour moi.

Je remercie aussi le CRSNG qui a contribué au financement de ce projet de recherche.

Finalement, merci à vous tous, parents, amis(es) et collègues de travail; d'avoir tout simplement cru en moi.

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

Abs	:	Absorbance
DEA	:	Attachements dissociatifs des électrons ("dissociation electron attachment")
e <sup>-</sup>	:	Électron
eV	:	Électron volt
ex-situ	:	Spectre infrarouge effectué à l'intérieur de l'appareil FTIR
FTIR-RAS	:	Spectroscopie infrarouge avec transformée de Fourier par réflexion-absorption
FWHM	:	Pleine largeur à la demi-hauteur d'un maximum ("full width half maximum")
in-situ	:	Spectre infrarouge effectué à l'intérieur du système de vide
IR	:	Infrarouge
K	:	Kelvin
L/min	:	Litre par minute
M	:	Mole par litre
mAbs	:	MilliAbsorbance
mC	:	MilliCoulomb
MeOH	:	Méthanol
SAM	:	Monocouche autoassemblée ("self-assembled monolayer")
STM	:	Microscope à effet tunnel ("scanning tunneling microscopy")
XPS	:	spectroscopie photoélectron à rayon-X

## LISTE DES TABLEAUX

1.	Caractéristiques des processus dissociatifs électron-molécule résonant et non résonant . . . . .	13
2.	Paramètres spécifiques relatifs au système infrarouge . . . . .	33
3.	Données relatives à la grandeur de la tâche infrarouge . . . . .	39
4.	Molécules utilisées en monocouches autoassemblées pour les études de dissociations par excitations électroniques . . . . .	50
5.	Assignations des bandes d'absorption du spectre infrarouge <i>in-situ</i> de C <sub>12</sub> avant irradiation, modes d'étirement des liaisons C-H . . . . .	59
6.	Procédés induits par excitations électroniques susceptibles d'être responsables de la perte optique d'absorbante des C-H de C <sub>12</sub> . . . . .	68
7.	Paramètres électrostatiques calculés pour un processus DEA dans une monocouche C <sub>n</sub> dans l'approximation de la constante du temps de vie d'autodétachement, $\tau_a = 26$ fs . . . . .	94
8.	Estimés des temps de vie de l'état excité et probabilités de dissociations pour le méthyle terminal des monocouches hydrogénées et deutérées C <sub>n</sub> . . . . .	101
9.	Attributions des bandes d'absorption du spectre infrarouge <i>ex-situ</i> du <i>p</i> -nitrothiophénol avant irradiation . . . . .	110

10.	Canaux de dissociations observés lors des excitations électroniques de basses énergies pour une monocouche de PNTP . . . . .	115
11.	Transitions électroniques observées dans le spectre UV-visible du nitrobenzène . . . . .	119

## LISTE DES FIGURES

1. Faisceau infrarouge réfléchi sur un substrat d'or lors de l'utilisation du FTIR-RAS; contribution des composantes du champ électrique de la radiation s-polarisée ( $E_Y$ ) et p-polarisée ( $E_X$  et  $E_Z$ ) ..... 7
  
2. Orientation des dipôles de transition pour les étirements symétriques des C-H des groupements méthylènes et du groupement terminal méthyle ..... 10
  
3. Courbes de potentiel de l'état fondamental et l'état dissociatif pour une molécule polyatomique de type R-H en fonction de la séparation ..... 16
  
4. Interactions de courte et longue portée entre une molécule excitée et une surface métallique ..... 22
  
5. Schéma du montage expérimental utilisant un système ultravide, un système optique et un contrôle ordinateur pour effectuer les expériences d'irradiation ..... 31
  
6. Spectre infrarouge *in-situ* de l'air ( $H_2O$  et  $CO_2$ ) à l'intérieur des boîtes optiques ..... 36
  
7. Détermination du rayon R du faisceau infrarouge à l'aide de déplacements perpendiculaires à la direction de propagation ..... 38
  
8. Courant mesuré sur une surface d'or en fonction de l'énergie des électrons ..... 43
  
9. Courant appliqué en fonction du temps d'irradiation pour une énergie des électrons de 6 eV ..... 43

10.	Images STM d'une plaque Au (111)/mica préparée selon la méthode a) "déposition à chaud" (400 nm x 400 nm; dz=1.0 nm) b) "déposition à froid" (400 nm x 400 nm; dz= ~7nm) . . . . .	48
11.	Image STM d'une monocouche de butanethiol chimisorbé sur un substrat Au(111)/mica (75 nm x 75 nm) . . . . .	52
12.	Spectres infrarouges <i>ex-situ</i> des monocouches de C <sub>4</sub> , C <sub>8</sub> , C <sub>12</sub> et C <sub>16</sub> adsorbées sur Au(111)/mica avant irradiation . . . . .	58
13.	Changements de l'intensité relative dans l'infrarouge pour les bandes d'absorption $r^+$ , $r_a^-$ , $d^+$ , $d^-$ et $r_b^-$ en fonction des changements pour les angles d'inclinaison (par rapport à la normale) et de torsion de la chaîne organique . . . . .	60
14.	a) Spectres infrarouges <i>in-situ</i> de C <sub>12</sub> avant et après une irradiation à 8 eV b) Spectres infrarouges <i>in-situ</i> par différence de C <sub>12</sub> lors d'une irradiation à 8 eV . . . . .	62
15.	Comparaison des spectres infrarouges <i>in-situ</i> de C <sub>12</sub> suite à l'irradiation à 8 eV et 24 heures après la même irradiation . . . . .	64
16.	Spectres infrarouges <i>in-situ</i> par différence lors d'une irradiation à 8 eV a) monocouche de C <sub>8</sub> b) monocouche de C <sub>12</sub> c) monocouche de C <sub>16</sub> . . . . .	70
17.	Évolution de la bande $r^+$ de la monocouche de C <sub>12</sub> en fonction de la charge appliquée lors d'une irradiation à 8 eV . . . . .	75
18.	Sections efficaces effectives de dissociations de $r^+$ , $d^+$ et $d^-$ pour C <sub>12</sub> en	

19.	Sections efficaces effectives de dissociations de $r^+$ pour $C_8$ en fonction de l'énergie des électrons . . . . .	80
20.	Sections efficaces effectives de dissociations de $r^+$ pour $C_{16}$ en fonction de l'énergie des électrons . . . . .	81
21.	Sections efficaces effectives de dissociations de $d^+$ et $d^-$ pour $C_{16}$ en fonction de l'énergie des électrons . . . . .	83
22.	a) Sections efficaces effectives de $r^+$ du $C_{16}$ (0-75 eV) b) Sections efficaces effectives de $d^+$ du $C_{16}$ (0-75 eV) . . . . .	84
23.	Comparaison des valeurs de dissociations de sections efficaces effectives de $r^+$ pour $C_8$ , $C_{12}$ et $C_{16}$ . . . . .	87
24.	Courbes de potentiel de l'état fondamental et l'état dissociatif pour une molécule polyatomique de type R-H en fonction de la séparation pour différents sites à l'intérieur de la monocouche . . . . .	92
25.	Estimés des temps de vie de désexcitation de $C_8$ et $C_{12}$ par rapport à $C_{16}$ . . . . .	98
26.	a) Sections efficaces effectives de $r^+$ pour $C_{18}$ en fonction de l'énergie des électrons b) Sections efficaces effectives de $d^+$ et $d^-$ pour $C_{18}$ en fonction de l'énergie des électrons . . . . .	105
27.	Spectres infrarouges <i>ex-situ</i> d'une monocouche de PNTP chimisorbée sur Au(111)/mica avant irradiation . . . . .	108



28.	Spectres infrarouges <i>in-situ</i> du PNTP par différence lors d'une irradiation à 8 eV a) perte de la bande $\nu_{\text{sym}}$ ( $\text{NO}_2$ ) b) perte infrarouge de la bande $\pi_{\text{CH}}$ . . . . .	111
29.	Spectres infrarouges <i>in-situ</i> du PNTP avant et après irradiation a) irradiation à 12 eV b) irradiation à 3 eV . . . . .	112
30.	a) Évolution de la bande $\nu_{\text{sym}}$ ( $\text{NO}_2$ ) de la monocouche de PNTP en fonction de la charge appliquée lors d'une irradiation à 8 eV b) Évolution de la bande $\pi_{\text{CH}}$ de la monocouche de PNTP en fonction de la charge appliquée lors d'une irradiation à 8 eV . . . . .	114
31.	Sections efficaces effectives de $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ et $\pi_{\text{CH}}$ pour une monocouche PNTP en fonction de l'énergie des électrons . . . . .	116
32.	Spectre d'absorption UV-visible pour le nitrobenzène . . . . .	118

## TABLE DES MATIERES

SOMMAIRE .....	iii
REMERCIEMENTS .....	v
LISTE DES ABRÉVIATIONS .....	vi
LISTE DES TABLEAUX .....	vii
LISTE DES FIGURES .....	ix
INTRODUCTION .....	1
 CHAPITRE 1 - THÉORIE .....	 6
1.1 Spectroscopie infrarouge avec transformée de Fourier par réflexion- absorption (FTIR-RAS) .....	 6
1.2 Diffusion des électrons sur des molécules .....	11
1.3 Comportement des états excités dans une monocouche organique .....	17
1.4 Comportement des molécules excitées près d'une surface métallique .....	20
 CHAPITRE 2 - APPAREILLAGE .....	 30
2.1 Montage expérimental .....	30
2.2 Caractérisation .....	32
2.2.1 Infrarouge et système de purge .....	32
2.2.2 Canon à électrons .....	40
2.2.3 Porte-échantillon .....	44
2.3 Description de l'expérience .....	45
 CHAPITRE 3 - PRÉPARATION DES SUBSTRATS ET ADSORBATS .....	 47
3.1 Plaques d'or .....	47
3.2 Monocouches autoassemblées .....	50

CHAPITRE 4 - TRAITEMENT DES DONNÉES .....	53
4.1 Modèle mathématique .....	53
4.2 Calcul de la section efficace. ....	55
CHAPITRE 5 - RÉSULTATS ET DISCUSSION : LES ALCANETHIOLS .....	57
5.1 Comparaison directe des spectres infrarouges avant et après irradiation .....	61
5.2 Procédés induits par les électrons qui causent les pertes d'absorbance infrarouge des C-H .....	67
5.3 Sections efficaces effectives de dissociations des alcanethiols .....	73
5.3.1 Dodécane-thiol (C <sub>12</sub> ) .....	73
5.3.2 Butane-thiol (C <sub>4</sub> ) .....	78
5.3.3 Octane-thiol (C <sub>8</sub> ) .....	78
5.3.4 Hexadécane-thiol (C <sub>16</sub> ) .....	79
5.4 Comparaison des alcanethiols : effets de longueur de chaîne .....	86
5.4.1 Mécanisme physique .....	89
5.4.2 Formation de radicaux .....	102
5.4.3 Le comportement particulier de l'octadécane-thiol (C <sub>18</sub> ) ...	103
CHAPITRE 6 - RÉSULTATS ET DISCUSSION : LES MOLÉCULES FONCTIONNALISÉES .....	107
6.1 Le <i>p</i> -nitrothiophénol (PNTTP) .....	107
6.1.1 Comparaison entre les transitions électroniques .....	118
6.2 Acide mercaptohexadécanoïque .....	123
CONCLUSION .....	124
BIBLIOGRAPHIE .....	126

## INTRODUCTION

La chimie des surfaces et des radiations est une science en constante évolution. Elle constitue un vaste domaine d'étude. Les particules (électrons, protons, ...) et les photons (rayons X et  $\gamma$ ) de hautes énergies interfèrent avec la matière modifiant ainsi ses propriétés chimiques et physiques. La première mesure de collision inélastique avec des électrons en phase gazeuse a été faite en 1902 par Lenard [1], tout juste cinq ans après la découverte de l'électron par Thompson [1]. La possibilité d'échanger les états de spins lors d'une excitation par impact électronique tel que proclamé par Oppenheimer (1928) rend possible l'étude des états électroniques non accessibles par excitation optique à partir de l'état fondamental. Avant les années 1940, certains problèmes, tels des techniques de vide insuffisantes, ralentissaient la compréhension des processus de dissociation provoqués par excitation électronique. Depuis les trente dernières années, les chercheurs se sont intéressés plus particulièrement aux processus d'attachements résonants d'électrons ( $\leq 20$  eV) [1-6]. En fait, une grande partie des dommages causés par la radiation sur la matière est due aux électrons de basses énergies (0 à 50 eV).

Plusieurs applications dans ce domaine permettent l'avancement de la technologie. Entre autres, la lithographie par faisceau d'électrons [7] est un moyen de créer des structures sur du matériel micro-électronique. La conception de capteurs chimiques et biologiques qui utilisent la transmission d'électrons pour fournir des signaux [8-10] est aussi un autre exemple concret. Malgré l'importance de ces applications, les processus d'interactions (chimique et physique) entre les électrons et les molécules chimisorbées sur une surface ne sont pas bien définis.

Les monocouches autoassemblées sont utilisées fréquemment en raison de leur très grand ordre moléculaire et de leur facilité de préparation. Les monocouches contiennent très peu d'inclusions de solvant et peuvent être adsorbées généralement sur une grande variété de substrats particulièrement le mica [11,12], les oxydes de silice [13,14], le zirconium titanate de plomb [15] ainsi que les métaux nobles, l'or, l'argent et le cuivre. L'adsorption spontanée de

molécules sur un substrat métallique est grandement utilisée depuis à peine un peu plus d'une dizaine d'années. En 1983, Nuzzo et Allara [16] furent les premiers à publier dans ce domaine, démontrant des disulfides (RS-SR) chimisorbés sur des surfaces d'or. Quelque temps après ces premières recherches, d'autres groupes ont vérifié que les composés de soufre se lient (coordination) fortement avec les surface d'or [17-25], d'argent [26], de cuivre [27] et de platine [28]. Aujourd'hui, on utilise ces systèmes moléculaires dans divers domaines, par exemple pour le développement de la micro-électronique. Les monocouches autoassemblées sont les candidats idéaux pour certains procédés lithographiques [29] en raison de leurs faibles épaisseurs (0-25 Å) et parce qu'elles résistent à la corrosion. Elles sont aussi utilisées pour les interfaces électrochimiques [30, 31] et pour la passivation des surfaces. On utilise les monocouches dans cette étude pour avoir un système de molécules dont le comportement et les positions des groupements moléculaires sont bien connus et quantifiables.

Des études effectuées par la diffraction des atomes d'hélium [23, 32] ont permis d'observer une symétrie hexagonale ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) R30° des groupements méthyles pour les n-alcanethiols sur une surface d'or(111). Kang *et al.* [33] ont aussi observé dernièrement les groupements méthyles terminaux du butanethiol chimisorbé sur un substrat Au(111)/mica par STM. La distance entre deux méthyles est évaluée à 4.99 Å et la distance entre deux rangées de deux chaînes de butanethiol est de 10.1 Å [33]. Ces études suggèrent que cette symétrie hexagonale est en accord avec la symétrie des atomes de soufre chimisorbés sur l'or(111) (un atome de soufre est chimisorbé au centre de trois atomes d'or(111)). Le même modèle de réseau hexagonal pour la chimisorption de composés aromatiques thiolés a été établi par Chang *et al.* [34]. Ils ont aussi proposé que la boucle aromatique est presque perpendiculaire par rapport à la surface. À l'aide de modèles comme ceux-ci, il est possible de connaître la quantité de molécules chimisorbées en surface. La valeur théorique pour la formation d'une monocouche complète est de 7.8 nmol/cm<sup>2</sup>.

Les positions des bandes d'absorption en spectroscopie infrarouge pour les elongations symétriques et asymétriques des C-H pour les CH<sub>2</sub> (d<sup>+</sup> et d<sup>-</sup>) indiquent si les chaînes sont dans

un état ordonné ou désordonné (déplacements vers les plus hautes fréquences) à l'intérieur de la monocouche. Plusieurs études de spectroscopie infrarouge ont démontré que les CH<sub>2</sub> des chaînes d'alcanethiols dans les monocouches sont dans un état cristallin [16, 35]. Lorsque les chaînes d'alcanethiols sont dans un état solide, les interactions interchaînes de van der Waals sont plus élevées en raison de l'ordre moléculaire à l'intérieur de la monocouche. Pour obtenir ce rapprochement entre les chaînes, les conformations moléculaires doivent être en majorité trans. Par contre, les études effectuées par Parikh *et al.* [36] ont démontré que la présence de défauts de la conformation de gauche du groupement méthylène adjacent le groupement méthyle terminal) varie entre 10-45% pour une monocouche C<sub>16</sub> même si les positions des bandes d<sup>+</sup> (2851 cm<sup>-1</sup>) et d<sup>-</sup> (2919 cm<sup>-1</sup>) indiquent un état cristallin.

L'orientation des dipôles de transition dépend de l'angle d'inclinaison de la chaîne,  $\theta$ , ainsi que de l'angle de torsion,  $\phi$ . Parikh *et al.* [36] ont aussi déterminé que les chaînes d'alcanethiols sont légèrement penchées, formant un angle d'environ 35-40° avec la normale de la surface et que les chaînes font généralement une rotation de  $\pm 55^\circ$  par rapport au plan des chaînes penchées (à titre d'exemple, voir figure 2 du chapitre 1). Les épaisseurs des monocouches sont déterminées à l'aide de mesures ellipsométriques. La distance entre le lien Au(111)-S est évaluée à 1.9 Å par Sellers *et al.* [37a] et l'épaisseur perpendiculaire (par rapport à la surface) entre chaque groupement méthylène (trans) est calculée à 1.12 Å par Porter *et al.* [18]. Par contre, la distance Au-S pour des complexes organométalliques est un peu plus élevée, par exemple, la distance Au-S à l'intérieur du composé (AuSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> est évaluée à 2.31 Å [37b].

Afin de mieux comprendre les phénomènes induits par les électrons (dissociations et réactions chimiques), les excitations électroniques induites sur des couches minces ont été étudiées. Les molécules utilisées sont sous forme de monocouches autoassemblées. L'orientation et les positions des atomes chimisorbés sur un substrat métallique étant bien connues, il est donc possible de savoir avec exactitude où se situe les groupements réactifs. La monocouche autoassemblée devient donc une excellente cible pour la diffusion des électrons. Les

monocouches utilisées dans cette étude se divisent en deux sections : 1) les alcanethiols et 2) les molécules fonctionnalisées.

Il est déjà bien connu que les électrons de très haute énergie peuvent causer des dommages sur les monocouches organiques [38, 39]. La déshydrogénation est la voix principale observée lors de la radiolyse des alcanes à haute énergie. Mais, l'intérêt de cette étude est plutôt de comprendre quels processus physiques et chimiques interviennent à basse énergie pour créer des modifications de surface. Quelques groupes de recherche se sont intéressés depuis plusieurs années à l'étude des processus d'attachement dissociatif des électrons (DEA) pour des espèces physisorbées en phase gazeuse [3, 4, 40, 41]. Rowntree *et al.* [4] ont effectué des études d'impacts électroniques de basse énergie sur des n-alcanes cryocondensés sur un substrat d'or. Ils ont identifié le processus de dissociation de DEA et ont observé la désorption majoritaire de H<sup>+</sup> lors des irradiations.

Les processus de DEA pour les espèces *chimisorbées* sont par contre moins bien connus, dues aux fortes perturbations des états excités électroniquement qui peuvent être introduites par la chimisorption des substrats. Des études ont démontré récemment que l'irradiation des alcanethiols et de composé thioaromatique en phase condensée sur un substrat Au(111)/mica provoque aussi une perte d'hydrogène, H<sub>2</sub>, selon le processus DEA [6]. Les modifications (dissociations) de molécules organiques pour un système à deux dimensions commence à peine à être explorée [38].

C'est à l'aide de la spectroscopie infrarouge qu'il sera possible dans cette étude d'être sensible à l'absorption d'énergie dans les couches organiques chimisorbées dans le cas où les liens chimiques sont brisés. Des couches minces chimisorbées sur des plaques d'or sont utilisées pour les expériences d'irradiations de basses énergies (0-20 eV). Les modifications des surfaces organiques ont été caractérisées à l'aide de la spectroscopie infrarouge avec transformée de Fourier. Contrairement aux molécules physisorbées qui ne possèdent pas d'orientation préférentielle, les monocouches autoassemblées constituent de très bonnes cibles pour les études de ce mémoire sur l'excitation électronique étant donné que les emplacements des sites

moléculaires sont bien connus. Par exemple, la distance entre le méthyle terminal et la surface est déterminée avec une précision de  $\pm 0.5 \text{ \AA}$ .

Les objectifs de cette étude sont les suivants : 1) caractériser les interactions qui se produisent lorsque des molécules organiques chimisorbées sont excitées électroniquement; 2) quantifier les dommages induits sur les monocouches par les électrons de basses énergies en terme de sections efficaces de dissociations; 3) déterminer la composition chimique résultante des irradiations. De plus, il sera démontré que les résultats obtenus de sections efficaces de dissociation sont influencés par la présence du substrat métallique. L'effet d'amortissement de l'état excité anionique par le substrat métallique sera étudié [42]. Des calculs de temps de vie de relaxation sont effectués afin de démontrer la pertinence des résultats obtenus.



## CHAPITRE 1

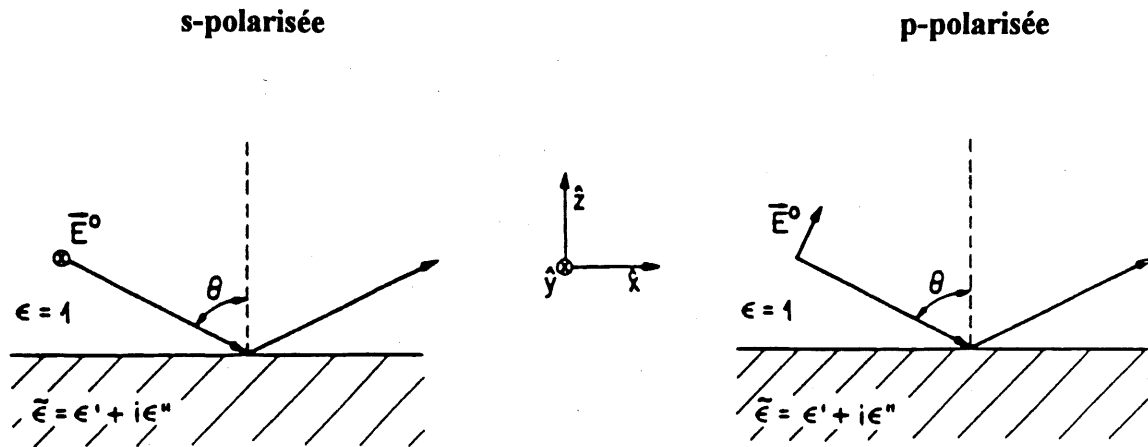
### THÉORIE

#### 1.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier par réflexion-absorption (FTIR-RAS)

La spectroscopie infrarouge avec transformée de Fourier est utilisée pour mesurer l'intensité de l'absorption infrarouge des groupements moléculaires spécifiques. Pour les études effectuées dans ce mémoire, l'utilisation de cette technique infrarouge permet de détecter les modifications induites par les électrons reçus sur la surface de monocouches organiques. Les spectres infrarouges sont exprimés en absorbance ( $A$ ) tel que décrit par l'équation 1.1 :

$$A = -\log (I/I_0) \quad [1.1]$$

$I_0$  représente l'intensité par réflexion de la référence et  $I$ , l'intensité par réflexion de l'échantillon. Le faisceau infrarouge est dirigé sur le substrat d'or où sont chimisorbées les molécules organiques avec un angle d'incidence  $\theta$ , tel qu'illustré à la figure 1. La présence d'une couche de surface qui absorbe la lumière (pour les fréquences d'intérêt) induit des changements de réflectivité  $\Delta R/R = (R^0 - R)/R^0$  [43].  $R$  est l'intensité lumineuse réfléchi sur la la couche de surface et  $R^0$  est l'intensité lumineuse réfléchi sur la surface sans la couche. Les changements de réflectivité dépendent de la polarisation de la radiation (s ou p), de l'angle d'incidence et de la réponse du moment dipolaire en réponse au système. La figure 1 illustre le faisceau infrarouge réfléchi sur un substrat d'or en direction du détecteur lors de l'utilisation de la spectroscopie FTIR-RAS ainsi que les contributions des composantes du champ électrique de la radiation s-polarisée ( $E_Y$ ) et p-polarisée ( $E_X$  et  $E_Z$ ).



**Figure 1 :** Faisceau infrarouge réfléchi sur un substrat d'or lors de l'utilisation du FTIR-RAS; contribution des composantes du champ électrique de la radiation s-polarisée ( $E_x$  et  $E_y$ ) et p-polarisée ( $E_z$ )

La réponse macroscopique d'un solide à une radiation électromagnétique (tel l'infrarouge) est défini par une fonction diélectrique :  $\tilde{\epsilon} = \epsilon' + i\epsilon''$ .  $\epsilon'$  représente la constante diélectrique du solide et le deuxième terme  $i\epsilon''$  est une partie imaginaire reliée à l'absorption du milieu. Le champ électrique de la radiation électromagnétique incidente  $\vec{E}^0$  se divise en trois composantes à la surface de l'interface vide/film ( $z=0$ ) :  $E_x$ ,  $E_y$  et  $E_z$ . Le champ incident peut être considéré comme une onde plane, externe et incidente à un angle  $\theta$  défini par l'équation 1.2. Le champs résultant  $\vec{E}$  à une position de l'espace  $r$  à un temps  $t$ , est fonction de la fréquence  $\omega$  et du nombre d'onde  $k$ .

$$\vec{E}(r, t) = \vec{E}^0 e^{i \vec{k} \cdot \vec{r} - i \omega t} \quad [1.2]$$

Pour la radiation s-polarisée, le champ électrique varie dans un plan parallèle à la surface ( $\vec{E}$  est dans le plan XY), tandis que pour la radiation p-polarisée le champ varie dans le plan

d'incidence XZ. Les composantes tangentielles ( $\tan\theta \sim \sqrt{\tilde{\epsilon}}$ ) des amplitudes des champs réfléchis en X, Y et Z sont données par les équations 1.3 à 1.5. Si on considère que le substrat métallique possède une large constante diélectrique ( $\tilde{\epsilon} \gg 1$ ), les composantes tangentielles de  $E_X$  et  $E_Y$  à l'interface du vide sont près en grandeur mais opposées en signe (i.e. avec un déphasage de  $\pi$  radians) par rapport au champ incident,  $E_0$  [43].

$$E_Y^{vide} (z = 0) = \left[ 1 - \frac{(\tilde{\epsilon} - \sin^2 \theta)^{1/2} - \cos \theta}{(\tilde{\epsilon} - \sin^2 \theta)^{1/2} + \cos \theta} \right] \bar{E}^0 \quad [1.3]$$

$$E_X^{vide} (z = 0) = \left[ 1 - \frac{\tilde{\epsilon} \cos \theta - (\tilde{\epsilon} - \sin^2 \theta)^{1/2}}{\tilde{\epsilon} \cos \theta + (\tilde{\epsilon} - \sin^2 \theta)^{1/2}} \right] (\cos \theta \bar{E}^0) \quad [1.4]$$

$$E_Z^{vide} (z = 0) = \left[ 1 + \frac{\tilde{\epsilon} \cos \theta - (\tilde{\epsilon} - \sin^2 \theta)^{1/2}}{\tilde{\epsilon} \cos \theta + (\tilde{\epsilon} - \sin^2 \theta)^{1/2}} \right] (\sin \theta \bar{E}^0) \quad [1.5]$$

Seule la composante du champ électrique en Z (provenant de la radiation p-polarisée) additionne de façon constructive le champ réfléchi par rapport au champ incident (équation 1.5). Ainsi, seulement  $E_Z$  peut être grand, c'est-à-dire du même ordre que  $E_0$ . Ce comportement exige que seules les vibrations avec une projection perpendiculaire à la surface sont actives dans ce type d'expérience. Puisque la radiation s-polarisée ( $E_Y$ ) ne contribue que faiblement, l'absence de polariseur pour filtrer uniquement la radiation p-polarisée ( $E_Z$ ) n'affecte pas les résultats obtenus dans ce mémoire et n'augmente pas le bruit de façon considérable.

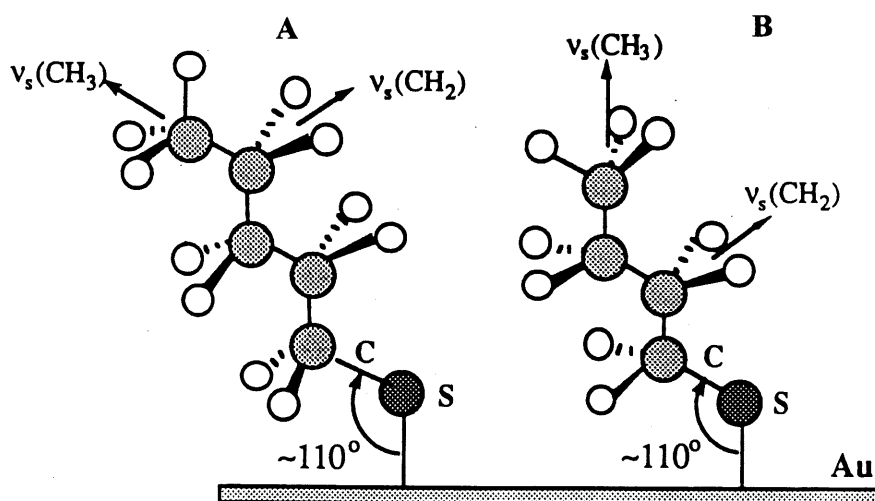
Dès 1959, les chercheurs Francis et Ellison [44] ont étudié la relation de l'augmentation de la sensibilité pour la spectroscopie réflexion-absorption par l'utilisation d'angle incident très large de la radiation p-polarisée ( $E_z$ ) : le rapport  $\Delta R/R$  devient optimal pour des angles incidents larges ( $\theta_{opt}$ ). Greenler a calculé les angles incidents optimaux pour plusieurs métaux en utilisant comme modèle une couche de monoxyde de carbone, d'une épaisseur de  $3\text{\AA}$ , adsorbée à la surface [45]. Les angles d'incidence  $\theta_{opt}$ , déterminés pour une réflexion simple sur un métal contenant une couche absorbante à sa surface, varient entre 83 et 89 degrés par rapport à la normale selon le métal utilisé (en raison des constantes optiques différentes).

Par exemple, pour l'or, la bande  $\nu_{C-O}$  à  $2100\text{ cm}^{-1}$  possède un  $\Delta R/R = 14.5 \times 10^{-4}$ . L'angle d'incidence optimal déterminé est le suivant :  $\theta_{optimal} = 87.8$  degrés. À quelques degrés près de l'angle optimal, les valeurs de  $\Delta R$  chutent rapidement. À 85 degrés (pour l'or), la valeur de  $\Delta R/R$  chute d'environ 20% et se situe à  $11.5 \times 10^{-4}$ . Ainsi, le rapport  $\Delta R/R$  diminue peu, mais demeure acceptable. Les valeurs de  $\theta_{optimal}$  varient avec la fréquence de la radiation,  $w$ , ainsi qu'avec les constantes optiques qui varient avec cette fréquence de radiation. Les angles d'incidences généralement utilisés pour une simple réflexion dans plusieurs articles utilisant des substrats d'or sont de 85 ou 86 degrés [16, 35, 36]. Pour fins de comparaison avec les travaux précédents dans les expériences de ce mémoire, l'angle d'incidence utilisé est de 85 degrés.

L'absorption de l'infrarouge par les différents groupements moléculaires (de molécules chimisorbées sur l'or) produit un état excité vibrationnel. Selon la règle de sélection pour l'infrarouge décrite par l'équation 1.6, l'intensité  $I$  du faisceau infrarouge perçu par le détecteur dépend de certains facteurs tels la force et l'orientation du dipôle de transition,  $\mu$  impliqué dans la vibration lors de l'excitation.

$$I = [\vec{E}_z \cdot \vec{\mu}]^2 \cdot \cos^2 \gamma \quad [1.6]$$

Pour qu'il y ait une excitation d'une oscillation vibrationnelle, le dipôle de transition doit avoir une projection non-nulle par rapport au champ électrique (dans le même plan).  $\gamma$  est défini comme l'angle entre le dipôle de transition et la normale de la surface. Ainsi, l'angle que forment les molécules avec la surface est aussi un facteur qui affecte également l'intensité dans l'IR. Par exemple, les chaînes d'alcaneethiols chimisorbées sur une surface d'or forment un angle d'environ 35 degrés par rapport à la normale.



**Figure 2 : Orientation des dipôles de transition pour les élongations symétriques des C-H des groupements méthylènes et du groupement terminal méthyle**

La figure 2 illustre ces différences d'orientation des dipôles de transitions pour une molécule de butanethiol (nombre pair de carbones) et de pentanethiol (nombre impair de carbones). Pour les molécules avec un nombre impair de carbones, le méthyle terminal est orienté avec un angle d'environ 70 degrés par rapport à la normale. Le dipôle de transition pour l'étirement asymétrique des C-H du groupement méthyle terminal ( $v_a(\text{CH}_3)$ ), forme un angle  $\gamma$  près de zéro par rapport à la normale. Tandis que l'angle  $\gamma$  formé avec le dipôle de transition pour l'étirement symétrique ( $v_s(\text{CH}_3)$ ) avec la normale est plus élevé (illustré à la figure 2A).

Pour les molécules avec un nombre pair de carbones, le méthyle terminal est orienté presque perpendiculaire à la surface (orienté vers le haut). Le dipôle de transition pour l'élongation symétrique des C-H du groupement méthyle terminal ( $\nu_s(\text{CH}_3)$ ) forme un angle  $\gamma$  près de zéro par rapport à la normale (illustré à la figure 2A). Tandis que l'angle  $\gamma$  formé avec le dipôle de transition pour l'étirement asymétrique ( $\nu_a(\text{CH}_3)$ ) avec la normale est plus élevé. Ainsi, pour le méthyle terminal par exemple,  $\nu_s(\text{CH}_3)$  est plus intense pour les molécules avec un nombre pair de carbones que pour les molécules avec un nombre impair de carbones tout simplement en raison de l'orientation du dipôle de transition (défini par l'équation 1.6).

## 1.2 Diffusion des électrons sur des molécules

Lorsque des réactions de dissociations se produisent, la probabilité qu'une molécule cible soit endommagée par un électron se nomme section efficace,  $\sigma$ . Cette probabilité est généralement exprimée en terme d'aire effective ( $\text{cm}^2$ ) d'une collision réactive. Généralement, les valeurs de sections efficaces lors des dissociations induites par la collision avec un électron (pour le régime d'énergie 0-20 eV étudié ici) pour des molécules contenant un halogénure (R-X) en phase gazeuse varient entre  $10^{-14}$  à  $10^{-17} \text{ cm}^2$  [40]. Les halogénures possèdent une très grande affinité électronique donc l'attachement de l'électron sur ces atomes est plus facile. Ainsi leurs valeurs de sections efficaces lors de dissociations induites par la collision avec un électron (pour le régime d'énergie 0-20 eV) sont plus élevées que pour des molécules de type R-O ou R-H où les valeurs de section efficaces varient entre  $10^{-18}$  à  $10^{-21} \text{ cm}^2$  [40].

Deux types de processus peuvent se produire lorsque des électrons libres entrent en collision avec des molécules : des processus résonant et non-résonant. La différence fondamentale entre ces deux processus réside dans le fait qu'un processus résonant nécessite une énergie spécifique tandis qu'un processus non-résonant utilise plutôt l'énergie en terme d'échange. Par exemple, lors de l'absorption résonant d'un photon, le photon doit avoir exactement la même énergie que l'état pour qu'il y ait absorption. Dans le cas d'un procédé non résonant, si l'énergie est trop

élevée ou insuffisante, alors on manque l'état et il n'y a pas d'absorption d'énergie par chemin primaire direct, ni de conséquence chimique comme la dissociation.

Deuxièmement, seuls les processus résonants forment des molécules anioniques intermédiaires. Par exemple, pour qu'une molécule passe de l'état fondamental ( $v=0$ ) à un état excité ( $v=1$ ), l'énergie des électrons doit être exactement la même que la différence en énergie entre ces deux états. Les processus résonants d'attachement pour un électron libre sur des molécules à l'état fondamental se reconnaissent à leur mode de production d'ions négatifs. Le mode de capture des électrons par les molécules, le plus significatif, est effectué via la formation d'état résonant intermédiaire: l'ion négatif excité. Lors de la dissociation de cet état intermédiaire, il y a formation de fragments anioniques et neutres.

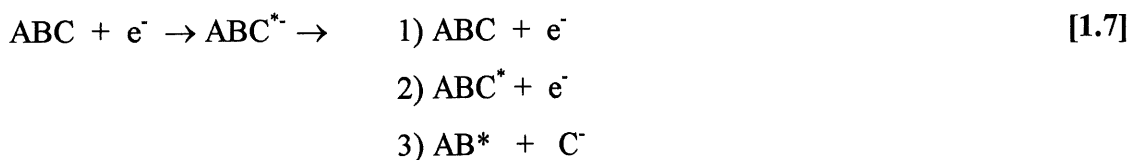
Troisièmement, les modifications des processus résonants se produisent généralement à des seuils d'énergie plus faibles que pour les processus non-résonants. Dans le cas des alcanes, l'affinité électronique pour l'orbitale excitée lors de l'attachement d'un électron est supérieure à zéro. Cela a pour effet de baisser en énergie le niveau de la molécule excitée anionique par rapport au niveau de la molécule excitée neutre. La molécule excitée anionique est énergétiquement plus stable que la molécule excitée neutre ( $E[M^* + e^-] > E[M^*]$ ). De plus, lorsque des réactions dissociatives résonantes ont lieu, il y a présence d'un ou de plusieurs maximums résonants pour les sections efficaces en fonction de l'énergie ( $\leq 30$  eV). Pour un processus non-résonant, le profil en énergie est différent : les valeurs de sections efficaces augmentent graduellement sans avoir de maximums définis. Le tableau 1 résume les différences principales des deux procédés.

Voici maintenant quelques possibilités des réactions provoquées par les collisions avec des électrons et une molécule polyatomique ABC impliquant la formation d'un état intermédiaire

**Tableau 1. Caractéristiques des processus dissociatifs électron-molécule résonants et non résonants**

PROCESSUS RÉSONANT	PROCESSUS NON RÉSONANT
1) processus sélectif en énergie	1) échange d'énergie, processus non-sélectif et non-contrôlable
2) produits de dissociation : fragments neutres + anioniques	2) produits de dissociation : fragments neutres ou cations + anions
3) seuil d'énergie plus faible que le seuil pour les excitations électroniques par UV-visible	3) seuil d'énergie plus élevé que par excitations électroniques
4) structures de maximums de sections efficaces de dissociation vs l'énergie FWHM ~ 0.01 eV à 5 eV	4) augmentation uniforme des sections efficaces vs l'énergie FWHM > 10 eV

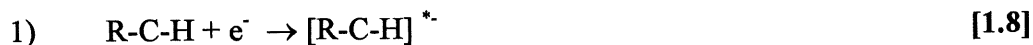
excité anionique (attachement d'un électron libre) :



Les produits de 1) une relaxation et 2) un transfert d'énergie pour l'équation 1.7 sont les résultats de collisions élastiques et inélastiques de molécules ABC avec les électrons. Le processus en 3) est défini comme étant un processus résonant d'attachement d'électrons (DEA) qui se produit généralement pour des énergies inférieures à 20 eV. Il se reconnaît à son mode



de production de fragments négatifs. Il sera démontré au chapitre 5, pour les expériences de ce mémoire, que les modifications induites par les électrons sur les molécules organiques sont provoquées par le processus résonant DEA. Par exemple, le processus de DEA pour les alcanes [R-C-H] se produit aussi en deux étapes démontrées par les équations 1.8 et 1.9 :

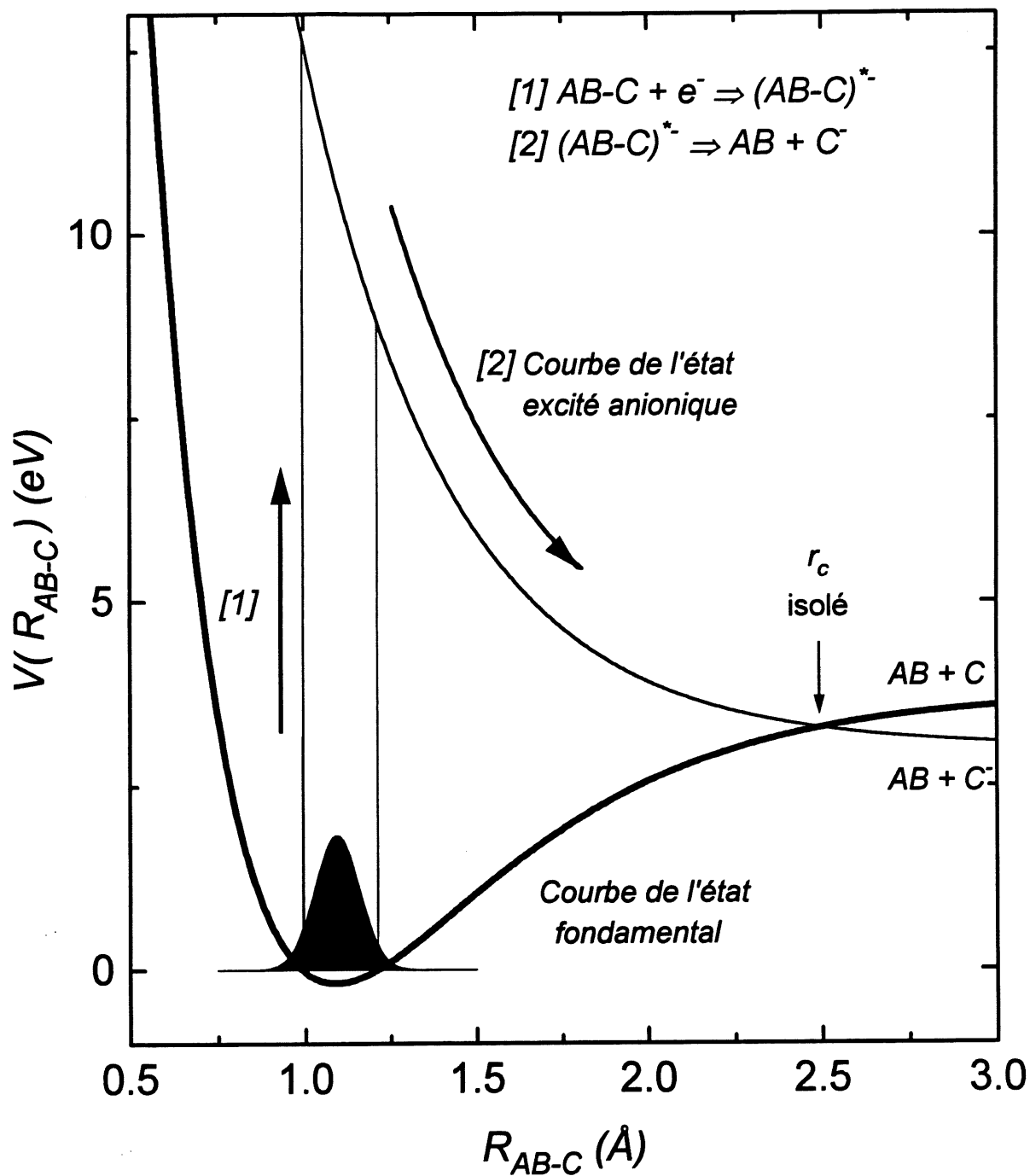


Ce processus provoque simultanément une excitation de la molécule et la capture de l'électron incident : état intermédiaire excité anionique (étape 1). La promotion d'un électron à partir de l'état fondamental peut s'effectuer vers n'importe quelle orbitale plus haute en énergie. L'étape 1 est possible seulement si l'énergie incidente des électrons est égale à la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état résonant ionique négatif. À l'étape 2, les états excités sont fortement dissociatifs dans la zone de Franck-Condon et forment un fragment neutre et un fragment anionique stable (si au moins un des fragments possède une affinité électronique positive).

Discutons à présent de la structure électronique des anions intermédiaires excités ( $\text{ABC}^*$ ). Abordons les deux possibilités offertes pour la nature des états excités [46] : 1) état excité de Valence ou 2) état excité de Rydberg. Les états excités anioniques sont de type valence lorsque les orbitales moléculaires de valence sont très petites. Quand ces orbitales sont plus petites, l'électron additionnel de l'état intermédiaire est plus rapproché. Ainsi, les distributions de charges à l'intérieur des orbitales, affecte beaucoup plus l'électron additionnel en raison de sa proximité. Par exemple, l'état  $^2\Pi_u$  de  $\text{O}_2^-$  est considéré comme un état anionique de valence [ $^2\Pi_u : (1\pi_u^3)(1\pi_u^4)$ ] [47].

Pour la deuxième possibilité, lorsque les états excités anioniques sont considérés de nature *Rydberg*, les orbitales moléculaires doivent être larges. La distance entre ces orbitales et l'électron additionnel est donc large aussi. L'électron additionnel qui est situé beaucoup plus loin des noyaux atomiques que dans le cas des états excités de valence est moins sensible à l'environnement local, et les orbitales lui apparaissent donc comme une charge unique. On peut établir une correspondance entre ce comportement et celui de l'atome d'hydrogène : un système à un électron dans lequel l'électron de l'état excité est situé à une grande distance par rapport aux orbitales de cœur [46]. Par exemple, les trois états anioniques intermédiaires lors du processus de DEA pour  $\text{H}_2\text{O}$  en phase gazeuse,  $^2\text{B}_1$ ,  $^2\text{A}_1$  et  $^2\text{B}_2$  sont des états excités anioniques de Rydberg [48].

La figure 3 représente les courbes de potentiel (courbe du bas) et de l'état dissociatif (courbe du haut) pour une molécule polyatomique de type R-H en fonction de la séparation. Lorsque sur la courbe de potentiel (courbe du bas) on augmente R à l'infini, il y a formation de radicaux et de fragments neutres. Les deux étapes du processus résonant de DEA sont indiquées par [1] et [2] (qui représente les équations 1.8 et 1.9). À l'intersection de ces deux courbes se trouve le point appelé distance critique,  $R_c$ . La dissociation peut seulement se produire si la longueur de la liaison atteint cette distance critique. Sur la courbe de l'état dissociatif, excéder la distance critique provoque plutôt la formation de radicaux et des fragments anioniques. Les bandes verticales débutant à l'état fondamental représentent les transitions permises selon Franck-Condon pour la première étape du processus résonant de DEA, l'attachement des électrons. La deuxième étape est la dissociation en atteignant  $R_c$ . Le temps de vie de dissociation ( $\tau_c$ ) pour atteindre  $R_c$  est le temps nécessaire pour que la dissociation s'effectue.  $\tau_c$  est sensible à la forme de l'état excité anionique, à l'énergie d'excitation et à la distance  $R_c$ . Ces relations seront discutées en profondeur dans le chapitre 5. La deuxième étape peut être affectée par un compétiteur : l'autodétachement (l'inverse de l'équation 1.8). La zone comprise entre l'extrémité droite des bandes verticales et  $R_c$  représente la zone d'autodétachement, c'est-à-dire la zone de compétition pour la dissociation. Le temps de vie de l'autodétachement ( $\tau_a$ )



**Figure 3 :** Courbes de potentiel de l'état fondamental et l'état dissociatif pour une molécule polyatomique de type AB-C en fonction de la séparation

rivalise avec  $\tau_c$ . Plus  $\tau_a$  est court et moins la dissociation résonante se produit. À l'étape 1, la désactivation de la molécule vers l'état fondamental rivalise aussi avec les processus de dissociation. Ainsi, plus le temps de vie de désexcitation est court et moins la dissociation peut se produire.

L'équation 1.10 définit la section efficace  $\sigma_{DEA}$  pour un processus DEA.  $\sigma_{cap}$  est la section efficace de capture des électrons pour préparer un état excité électroniquement. Cette valeur est considérée comme invariante avec l'environnement de film (pour les expériences de ce mémoire). La probabilité ( $P$ ) de dissociation pour un processus de DEA est déterminée par la compétition entre le temps requis par le système pour atteindre la distance  $R_c$  ( $\tau_c$ ) et le temps de vie de l'autodétachement ( $\tau_a$ ). L'équation 1.11 développée par O'Malley, définit cette probabilité [49]. Tronc *et al.* [50] ont calculé le temps de vie d'autodétachement pour le processus de DEA pour le  $CH_4$ ,  $\tau_a = 26 \times 10^{-15}$  secondes. Cette valeur sera utilisée pour tous les alcanethiols de cette étude.

$$\sigma_{DEA} = \sigma_{cap} P \quad [1.10]$$

$$P = \exp (-\tau_c / \tau_a) \quad [1.11]$$

Les processus de compétition, tels l'autoionisation et l'émission spontanée d'un photon lors de la désactivation d'une molécule, réduisent ou empêchent la dissociation de la molécule. Les valeurs des sections efficaces deviennent alors presque nulles ou impossibles à quantifier que la limite de détection.

### 1.3 Comportement des états excités dans une monocouche organique

Jusqu'à maintenant, nous avons discuté de la dynamique des dissociations pour une molécule isolée (ex. : dans la phase gazeuse). Par contre, les interactions dynamiques entre les états

excités et les molécules d'un film n'ont pas été abordées. Considérons d'abord l'interaction de ces états excités avec une autre molécule, comme par exemple dans l'environnement d'une monocouche ou d'une phase condensée. L'orbitale excitée qui reçoit un électron lors d'excitation électronique peut générer une énergie d'interaction qui stabilise ou déstabilise la molécule excitée par rapport à la molécule isolée dépendant de la grandeur de cette orbitale. Lorsque l'orbitale excitée est large par rapport à la distance entre les molécules, l'énergie d'interaction entre cette orbitale et une autre molécule est répulsive. Rowntree *et al.* ont confirmé que les trois premiers états excités de  $\text{H}_2\text{O}$  en phase gazeuse ( $^2\text{B}_1$ ,  $^2\text{A}_1$  et  $^2\text{B}_2$ ) sont des états excités de Rydberg [48]. Les maximums de désorption de  $\text{H}^\bullet$  pour un film de  $\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}}$  se situent à 6.5 eV ( $^2\text{B}_1$ ), 8.6 eV ( $^2\text{A}_1$ ) et 11.8 eV ( $^2\text{B}_2$ ). Le maximum de désorption de  $\text{H}^\bullet$  observé pour le premier état excité d'un film  $\text{H}_2\text{O}$  en phase solide (plus d'interactions avec les autres molécules) se situe un peu plus haut en énergie, à 7.4 eV [48]. Pour les états de *valence*, lorsque l'orbitale excitée est plus petite, l'énergie d'interaction entre cette orbitale et une autre molécule est attractive (due à la polarisabilité de l'état excité). Les états excités (pour la phase condensée) sont donc situés à plus *basse* énergie comparés aux états de valence qui ne subissent pas de fortes interactions avec d'autres molécules (phase gazeuse).

Rowntree *et al.* [51] ont déterminé que le premier état dissociatif excité électroniquement pour les n-alcanes est un état de Rydberg en établissant une correspondance entre les spectres UV-VIS et les calculs théoriques. Par exemple, les expériences d'excitation électronique ont démontré que la désorption de  $\text{H}^\bullet$  pour l'éthane en phase gazeuse débute à 7.9 eV avec un maximum à 9.4 eV [4, 51]. Tandis que l'énergie calculée pour le premier état excité de valence de cette molécule d'éthane est de 15.5 eV par rapport à l'état fondamental. En raison du grand écart (environ 6 eV) entre la valeur expérimentale du maximum de désorption de  $\text{H}^\bullet$  pour l'éthane et la valeur calculée pour un état excité de valence, il est ainsi évident que le premier état excité de l'éthane par les électrons est un état excité de Rydberg. Les maximums pour les dissociations pour ces espèces sont déplacés vers  $\sim 10$  eV dans les phases de haute densité.

Ainsi, à l'aide des travaux de maîtrise effectués sur l'excitation électronique des n-alcanethiols, il sera démontré que l'état excité en phase solide est encore de nature Rydberg. En fait, les premières modifications des bandes d'absorption pour les modes d'élongations des C-H (pour CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>) perçues par spectroscopie infrarouge débutent à environ 6 eV avec un maximum de dommages se situant à 10 eV.

À l'intérieur d'un film, les énergies les plus importantes sont les énergies électrostatiques. Une approche simple pour calculer les énergies électrostatiques est de combiner les termes attractifs et répulsifs d'une manière où l'énergie électrostatique peut être représentée par l'énergie d'interaction entre les charges nettes et les polarisabilités des molécules à l'intérieur du film. Pour des distance entre 2 et 100 Å, c'est-à-dire pour des distances comprises à l'intérieures des séparations de van der Waal, il faut effectuer une sommation des interactions entre l'état excité anionique et les molécules individuelles. L'énergie de polarisation  $E_{pol}$  décrit l'interaction d'un état excité électroniquement anionique avec le film organique. Par exemple pour calculer  $E_{pol}$  d'un film d'alcane, l'équation 1.12 utilise une sommation des énergies d'interaction entre une charge (un simple point situé à une distance  $Z$  du métal) et chacun des sites de CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub> du film organique.

$$E_{pol}(z) = \frac{-e^2 \alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2 \epsilon^2} \sum r^{-4} \quad [1.12]$$

$\alpha$  est la polarisabilité de chaque CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub> qui est égale à 2.54 Å<sup>3</sup> [52]. Une valeur minimum de  $r=2\text{Å}$  est imposée dans la sommation de l'équation 1.10 afin d'éviter des interactions extrêmement larges entre une charge et les groupes méthylènes adjacents à l'intérieur de la même chaîne. La constante diélectrique  $\epsilon$  est calculée à partir de l'indice de réfraction de la phase organique  $n$  et de l'indice de réfraction complexe  $i$  au carré,  $\epsilon = n^2$ ;  $n = (1.50+0.0i)$  [18, 38, 53]. L'effet combiné des interactions électrostatiques entre l'état anionique excité et le film contribue à abaisser l'énergie de potentiel de surface pour la courbe de dissociation; dans les

expériences ici, cet effet est de l'ordre de 1 eV. Plus important encore, cet abaissement de l'énergie diminue  $R_c$  et  $\tau_c$ . Par conséquent, ce comportement peut contribuer à augmenter les sections efficaces de dissociation dans les monocouches organiques.

#### 1.4 Comportement des molécules excitées près d'une surface métallique

Deux conséquences importantes des molécules excitées en proximité d'un substrat métallique sont à étudier : 1) les courbes de l'état dissociatif deviennent plus basses en énergie et 2) la formation d'un trou dans le métal par pairage d'électrons (effet de "quenching").

Le premier sujet traité concerne les courbes de l'état dissociatif. Généralement, les courbes de l'état dissociatif (état excité électroniquement anionique) sont plus basses en énergie aux abords d'une surface métallique et d'un solide polarisable. Comme discuté dans la section 1.3, l'intersection  $R_c$  entre les courbes de potentiel et de l'état dissociatif se situe à de plus petites distances (longueur de la liaison). Lorsque  $R_c$  est moins élevé, la zone de compétition (autoionisation) diminue,  $\tau_c$  diminue aussi et la probabilité de dissociation  $P$  augmente. Lorsque des molécules anioniques sont situées près d'une surface métallique, le métal produit une image de ces molécules. L'énergie d'interaction  $E_{image}$ , entre la molécule (un point de charge) et son image dans le métal est définie par l'équation 1.13.

$$E_{image}(z) = \frac{-e^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 \epsilon} \frac{1}{4z} \quad [1.13]$$

$e$  est la charge de l'électron.  $Z$  est la séparation du site de dissociation par rapport au métal. Par exemple, pour les alcanethiols utilisés dans ce mémoire, afin de déterminer  $z$ , on utilise une distance de 1.9 Å pour le lien Au(111)-S calculé par Sellers *et al.* [37]. On utilise aussi une épaisseur de 1.12 Å par groupe de  $CH_2$  mesuré par Porter *et al.* à l'aide d'ellipsométrie [18].

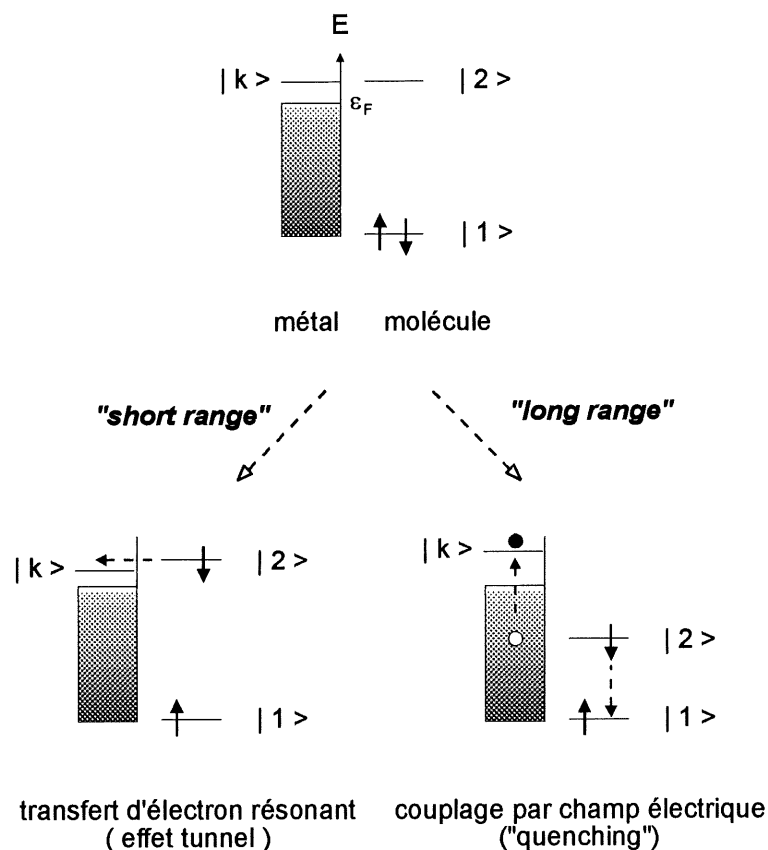
Le deuxième aspect de l'étude des interactions dynamiques entre les états excités et une surface métallique joue un rôle déterminant par rapport au processus de dissociation. Jusqu'à aujourd'hui, aucune étude d'impact électronique n'a abordé le phénomène de relaxation d'énergie non-radiative par le métal en profondeur. La proximité du métal peut engendrer la formation d'un trou dans le métal par pairage d'électron. Cet effet de "quenching" avec un temps de vie  $\tau_q$  amorti l'état excité de différentes façons selon la distance qui le sépare du métal ainsi que selon les caractéristiques particulières du métal. Ce processus de relaxation des états moléculaires excités rivalise avec les processus de dissociation diminuant les valeurs de sections efficaces. Pour pouvoir observer ces effets, il faut que les molécules ciblées par les électrons possèdent des emplacements bien connus par rapport au métal (molécules chimisorbées). Voilà pourquoi dans cette étude, on utilise des molécules qui sont chimisorbées sur un substrat métallique plutôt que des molécules qui sont physisorbées.

Considérons tout d'abord une molécule adsorbée sur du métal dont l'état fondamental est le niveau 1 (illustré à la figure 4). Pour simplifier le modèle, définissons que chaque orbitale possède deux électrons et que le niveau 1 représente la dernière orbitale occupée. Le niveau 1 est localisé sous la bande de conduction et contient deux électrons. Le niveau 2 est localisé au-dessus du niveau de Fermi  $\epsilon_F$  et ne possède aucun électron. Après excitation électronique des adsorbats, un des électrons du niveau 1 de l'orbitale de l'adsorbat est éjecté dans le niveau 2. En raison du trou positif créé dans l'orbitale de la molécule, le niveau 2 descend en énergie, soit au-dessus ou sous le niveau de Fermi.

Le mécanisme d'interaction électron-adsorbat peut être divisé en deux catégories : 1) une interaction dite de courte portée ("short range") impliquant le transfert direct des électrons par le recouvrement des fonctions d'ondes du substrat et celles du métal; 2) une interaction de longue portée ("long range") impliquant principalement des interactions dipolaires.

Pour le mécanisme de courte portée, l'adsorbat excité possède une fonction d'onde qui recouvre la fonction d'onde du substrat métallique. Il peut donc y avoir un échange d'électrons





**Figure 4 : Interactions de courte et longue portée entre une molécule excitée et une surface métallique**

entre les deux entités. L'état excité peut être stabilisé par un transfert électronique résonant dans l'orbitale  $k$  (une orbitale vide du métal). Ainsi, l'électron dans l'orbitale 2 peut passer par effet tunnel à l'intérieur de la partie non-occupée de la bande de conduction du métal. Ce phénomène se produit pour des molécules qui sont situées à des distances inférieures à  $7\text{\AA}$  par rapport au métal [54]. Selon la règle d'or (Golden rule) [54], le temps de vie  $\tau$  ou le taux de relaxation  $1/\tau$  est relié au transfert d'électron et est défini par l'équation 1.14 :

$$(1/\tau)_{\text{transfert}} \approx e^{-\beta d} \quad [1.14]$$

La variable  $d$  représente la distance entre la molécule excitée et le métal.  $\beta$  est le paramètre qui reflète la décroissance en fonction de la distance (spécifique pour un système). Le comportement exponentiel est relié au fait que lorsque la molécule s'éloigne du métal, les intégrales de recouvrement entre les orbitales moléculaires du métal avec celles de la molécule excitée sont plus faibles et diminuent de manière exponentielle. Pour des distances supérieures à 7 Å entre le métal et le substrat, les interactions dipolaires sont prédominantes puisqu'à ces distances, les intégrales de recouvrements d'orbitales entre le métal et la molécule excitée sont très faibles.

Généralement, l'énergie d'interactions dipôle-dipôle pour des molécules dont l'orientation est spécifique est décrite par Margenau [55] dans la théorie classique comme étant proportionnelle à  $d^{-3}$ . En 1978, Chance, Prock et Silbey (théorie CPS) ont résolu les équations de Maxwell pour les conditions limites d'un dipôle près d'une surface planaire semi-infinie diélectrique caractérisée par une constante diélectrique optique locale et séparée par une couche d'interface [56]. Ils ont considéré la molécule excitée telle une distribution de charges oscillantes entourée par un champ électrique oscillant, et le métal comme étant un solide semi-infini continu. Le champ pénètre à l'intérieur du métal où il peut exciter les paires d'électrons additionnels, et de cette manière, amortir l'excitation d'adsorbat (voir la figure 3). Il est à noter que ce procédé est un transfert d'énergie non-radiatif et non un transfert d'électrons. Tout comme démontré par la théorie CPS [56], le taux d'amortissement est relié aux interactions dipôle-dipôle et est fonction de la distance au cube  $d^{-3}$  ou  $d^{-4}$  pour les modes de surface.

Par contre, ce modèle comporte certaines limites. Tout d'abord, ce modèle prétend qu'il y a une discontinuité du diélectrique à l'interface métal-espaceur tout en sachant très bien que ce n'est pas le cas. En fait, il n'y a pas de discontinuité du diélectrique car les fonctions d'ondes électroniques du métal s'étendent en dehors du plan défini par un noyau atomique et aussi en raison de la rugosité de la surface. Cette approximation est toutefois utilisée afin de simplifier les calculs mathématiques. Deuxièmement, la théorie classique de CPS utilise une constante diélectrique optique locale pour décrire une réponse d'un milieu à un champ de dipôle.

En 1982, Persson [57] proposa un modèle un peu plus physique. Tout comme la théorie CPS, Persson divisa en deux possibilités le type d'interaction d'amortissement de molécule excitée en fonction du métal:

- 1) interaction à courte portée  $\rightarrow (1/\tau)_{\text{transfert d'électron}}$
- 2) interaction à longue portée  $\rightarrow (1/\tau)_{\text{champ couplant}}$

Le mécanisme d'interaction à courte portée est décrit précédemment comme étant un transfert d'électron. Pour le mécanisme d'interaction à longue portée, le champ électrique provenant de la molécule excitée et de son image dans le substrat, induit des dipôles sur les adsorbats. Ce mécanisme est considéré tel un transfert d'énergie non radiatif. L'équation 1.15 exprime le taux d'amortissement en fonction de l'éloignement de l'adsorbat par rapport au métal :

$$(1/\tau)_{\text{champ couplant}} = (|\mu_{12}|^2 / 4d^3h) * F(\omega, d) \quad [1.15]$$

L'interaction entre les deux dipôles est représenté par  $|\mu_{12}|^2$  et  $h$  est la constante de Plank. La fonction  $F(\omega, d)$  de l'équation 1.15 dépend de l'énergie d'excitation,  $\omega$  et de  $d$ , la distance entre la molécule excitée et le métal. La fonction  $F(\omega, d)$  tient compte des propriétés optiques non-locales pour les constantes diélectriques (gouvernées par les équations de Maxwell et Schrödinger), i.e. en considérant qu'un électron du métal contribue à la densité de courant à un point  $x$  à un temps  $t$  et que cette contribution est proportionnelle à sa vitesse et de la force (provenant du champ électrique). La manière dont les électrons voyagent dans le métal est décrite par le libre parcours moyen,  $\lambda$ . Lorsque  $\lambda$  est petit, par exemple pour le nickel ( $\lambda \approx 1\text{\AA}$ ) comparé aux métaux nobles ( $\lambda \approx$  de l'ordre de  $100\text{\AA}$ ), le taux de collisions électron-électron est plus élevé. De plus, l'excitation d'un trou d'électron (décrite ci-haut) nécessite la conservation du moment cinétique qui peut s'effectuer selon trois processus distincts établis et résolus par Avouris et Persson [42] :

- A) collisions électron-électron, électron-phonon, électron-impuretés (transitions intrabandes) et potentiel du cristal (transitions interbandes)
- B) surface de potentiel
- C) changement dipolaire

La fonction F s'exprime donc ainsi :

$$F(\omega, d) = F_A(\omega, d) + F_B(\omega, d) + F_C(\omega, d) \quad [1.16]$$

Voici les solutions (équations 1.17 à 1.19) des fonctions F pour les trois procédés calculés par Persson:

$$F_A(\omega, d) \approx 8 \omega_F / \omega_P * 1/k_F \lambda * \omega / \omega_P \quad [1.17]$$

$$F_B(\omega, d) \approx 6 \xi * 1/k_F d * \omega / \omega_P \quad [1.18]$$

$$F_C(\omega, d) \approx 18 \omega_F / \omega_P * 1/k_F d * \omega / \omega_P \quad [1.19]$$

$k_F$  est défini comme le moment cinétique au niveau de Fermi,  $\xi$  représente le paramètre de densité du gaz d'électron et  $\omega_F$  énergie d'excitation au niveau de Fermi. Lorsque dans les processus B et C (de l'équation 1.18 et 1.19) l'énergie d'excitation  $\omega$  est large (supérieure à l'énergie de plasmon du métal,  $\omega_P$ , ou encore à l'énergie de plasmon de surface,  $\omega_S$ ) le processus A devient plus important. Lorsque F augmente, le temps de vie de l'état excité diminue. L'excitation du plasmon de volume ou de surface contribue à amortir le comportement des molécules excitées encore plus rapidement. Quand l'énergie d'excitation  $\omega$  est inférieure à l'énergie de plasmon du métal,  $\omega_P$ , ou encore à l'énergie de plasmon de surface,  $\omega_S$ ;  $F(\omega, d)$  est moins élevé et le temps de vie diminue moins rapidement. Lorsque  $F_B$  et  $F_C$  sont prédominants, le taux de transfert d'énergie non radiatif est moins rapide et devient proportionnel à  $d^{-4}$ .

L'énergie de plasmon (ou oscillations de plasma quantisées) représente les oscillations collectives longitudinales du gaz d'électron. L'énergie de plasmon d'un métal est généralement déterminée par la spectroscopie de pertes d'électrons. Un plasmon est excité lorsqu'un électron passe à travers un mince film de métal, tandis qu'un plasmon de surface est excité quand un électron est réfléchi sur la surface du film métallique. La charge de l'électron s'ajoute aux perturbations du champ électrostatique des oscillations de plasma. L'électron transmis ou réfléchi démontre une perte d'énergie égale à l'énergie de plasmon. L'énergie de plasmon de volume pour les métaux alcalins et nobles est de l'ordre de 10 eV et de 15 eV pour certains métaux de transition et pour les semi-conducteurs [58]. L'énergie de plasmon de surface,  $\omega_s$ , n'est pas toujours identique pour un même métal en raison du type d'interface métal/milieu. Il faut donc tenir compte de la constante diélectrique de ce milieu,  $\epsilon_0$ . L'équation 1.20 permet de relier  $\omega_p$  et  $\omega_s$  ensemble [59].

$$\omega_s^2 = \frac{\omega_p^2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_0} \quad [1.20]$$

Par exemple pour l'or (dans les expériences de ce mémoire), la fréquence (angulaire) de plasmon est  $13.5 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$  [60], ce qui représente 8.9 eV.  $\epsilon_1$  est la constante diélectrique du métal qui est de 4.64 pour l'or, et  $\epsilon_0$  est la constante diélectrique d'une monocouche organique qui est évaluée à environ 1.4. La valeur calculée de  $\omega_s$  pour l'or est donc de 3.3 eV.

Voici quelques exemples de transferts d'énergie non-radiatifs dont le processus A est prédominant. Certaines expériences ont démontré que les métaux de transitions, tels le nickel, favorisaient le processus A [61] en raison du libre parcours moyen  $\lambda$  qui est faible ( $\lambda_{\text{nickel}} \approx 1 \text{ \AA}$ ). Dans l'équation 1.17, il est démontré que  $\lambda$  est inversement proportionnel à F et donc à  $\tau$ . Quand  $\lambda$  est petit alors le temps de vie de l'état excité est petit aussi. L'état excité est relaxé par les collisions électrons-électrons qui sont beaucoup plus nombreuses lorsque  $\lambda$  est faible.

Le groupe de Campion *et al.* [61] ont mesuré l'intensité de la phosphorescence de la pyrazine telle une fonction de l'éloignement de la molécule excitée par rapport au substrat Ni(111). Des couches d'argon sont utilisées à titre d'espaceur afin de faire varier la distance entre la molécule excitée et le substrat métallique. Une énergie de 3.3 eV est utilisée pour exciter la pyrazine à l'état triplet. L'énergie de plasmon de surface du nickel se situe à 8.1 eV. Les résultats ont démontré une dépendance linéaire pour le logarithme de l'intensité de la phosphorescence en fonction du log de la distance. L'intensité de la phosphorescence est atténuée en présence du nickel. La pente de la régression linéaire donne une valeur de  $3.07 \pm 0.05$ . Ce comportement de transfert d'énergie non-radiatif correspond bien au comportement  $d^3$  prédit par Avouris *et al.* pour les métaux de transition où la conservation de moment cinétique s'établit selon le procédé A (collisions électrons-électrons).

Dans plusieurs autres expériences [62, 63, 64], les auteurs ont démontré la désactivation de la luminescence de certains composés en présence de substrat métallique. Ils ont démontré la validité de la théorie de Persson. Les comportements de transferts d'énergie non-radiatifs de la pyrazine excitée via le substrat métallique s'effectuent proportionnellement à  $d^3$  selon Whitemore *et al.* [62]. Ils ont effectué une comparaison entre l'argent et le nickel. Tout d'abord, ils ont mesuré les temps de vie de phosphorescence de la pyrazine pour différentes distances par rapport au métal (10-420 Å). Les résultats exprimés sous forme de logarithme des taux de relaxation normalisés ( $\log \tau_0/\tau$  où  $\tau_0$  = temps de vie sans l'influence du métal) en fonction du log de la séparation ont démontré un comportement linéaire en bas de 125 Å et un comportement  $d^3$ . Généralement pour les métaux nobles, les  $\lambda$  sont plus élevés. Les collisions électrons-électrons (qui servent à dissiper l'énergie) sont plus faibles; donc, le temps de vie de l'état excité est plus grand. Les processus B et C décrits par Avouris *et al.* [42] précédemment deviennent par conséquent prédominants (un comportement  $d^4$ ). Le processus A (un comportement  $d^3$ ) est plutôt favorisé pour les métaux de transition car les collisions électrons-électrons sont plus nombreuses ( $\lambda$  est plus faible). Mais tel n'est pas le cas dans cette situation particulière. En fait, lorsque l'énergie d'excitation est supérieure ou tout près de l'énergie de

plasmon du métal de volume ou de surface (voir équations 1.18 et 1.19), la contribution de  $1/d$  supplémentaire des processus B et C devient négligeable et le processus A est prédominant. En excitant les plasmons, ceux-ci servent à dissiper l'énergie de manière non-radiative.

Une énergie de 3.3 eV est utilisée afin d'exciter la pyrazine à l'état triplet ( $^3n\pi^*$ ) tandis que l'énergie de plasmon de surface de l'argent se situe à 3.6 eV. Ainsi, dans le cas spécifique de la pyrazine excitée à l'état triplet en présence de l'argent ou du nickel, le taux de relaxation non-radiatif adopte un même comportement  $d^{-3}$  pour des raisons différentes : un transfert d'énergie via une résonance des plasmons de surface pour l'argent et une dissipation de l'énergie par les collisions électrons-électrons pour le nickel où le libre parcours moyen est très faible. Les expériences de Rossetti *et al.* [63] effectuées antérieurement ont démontré des comportements analogues  $d^{-3}$  pour la pyrazine  $^3B_{3u}$  en présence d'un substrat d'argent et d'or.

Considérons maintenant un exemple où les processus B et C prédominent. Suite à ces publications, le groupe de Alivisatos [64] a procédé à des expériences similaires en utilisant le biacétyl ( $^3n\pi^*$ )/ Ag(111). Tout à fait comme l'ont prédit Avouris *et al.*, les processus B et C sont prédominants. L'énergie nécessaire pour exciter le biacétyl à l'état triplet 2.38 eV est inférieure à l'énergie de plasmon de surface de l'argent 3.6 eV. Les travaux concernant les mesures de temps de vie en fonction de la séparation du substrat métallique ont démontré une dissipation de l'énergie proportionnelle à  $d^{-4}$ .

En résumé, les différentes expériences ont démontré que les molécules excitées adoptent un comportement d'amortissement en présence d'un substrat métallique. Le transfert d'énergie non-radiatif s'effectue selon  $d^{-3}$  ou  $d^{-4}$  selon le type de conservation de moment cinétique et des propriétés particulières de certains métaux. De plus, ces expériences ont aussi démontré que pour des distances  $d$  variant entre 10 Å à 100-125 Å, le mécanisme de longue portée convient mieux. Comme le dit son nom, il possède une étendue plus grande que celui de la courte portée dont le temps de vie est exprimé selon une décroissance exponentielle avec  $d$ .

Dans les résultats de ce mémoire, les molécules excitées sont dans un état excité anionique et il n'existe pas de modèle spécifique pour ces molécules. Toutefois, nous faisons l'hypothèse que le modèle de Avouris est adéquat pour représenter la dissipation de l'énergie par le métal. Mais malheureusement, nous n'avons aucune façon de vérifier cette hypothèse. Ainsi, pour les expériences de ce mémoire, on estime que le transfert d'énergie non-radiatif s'effectue selon  $d^{-3}$  en raison de l'énergie d'excitation qui est supérieure à l'énergie de plasmon de surface de l'or qui est de 3.3 eV.



## CHAPITRE 2

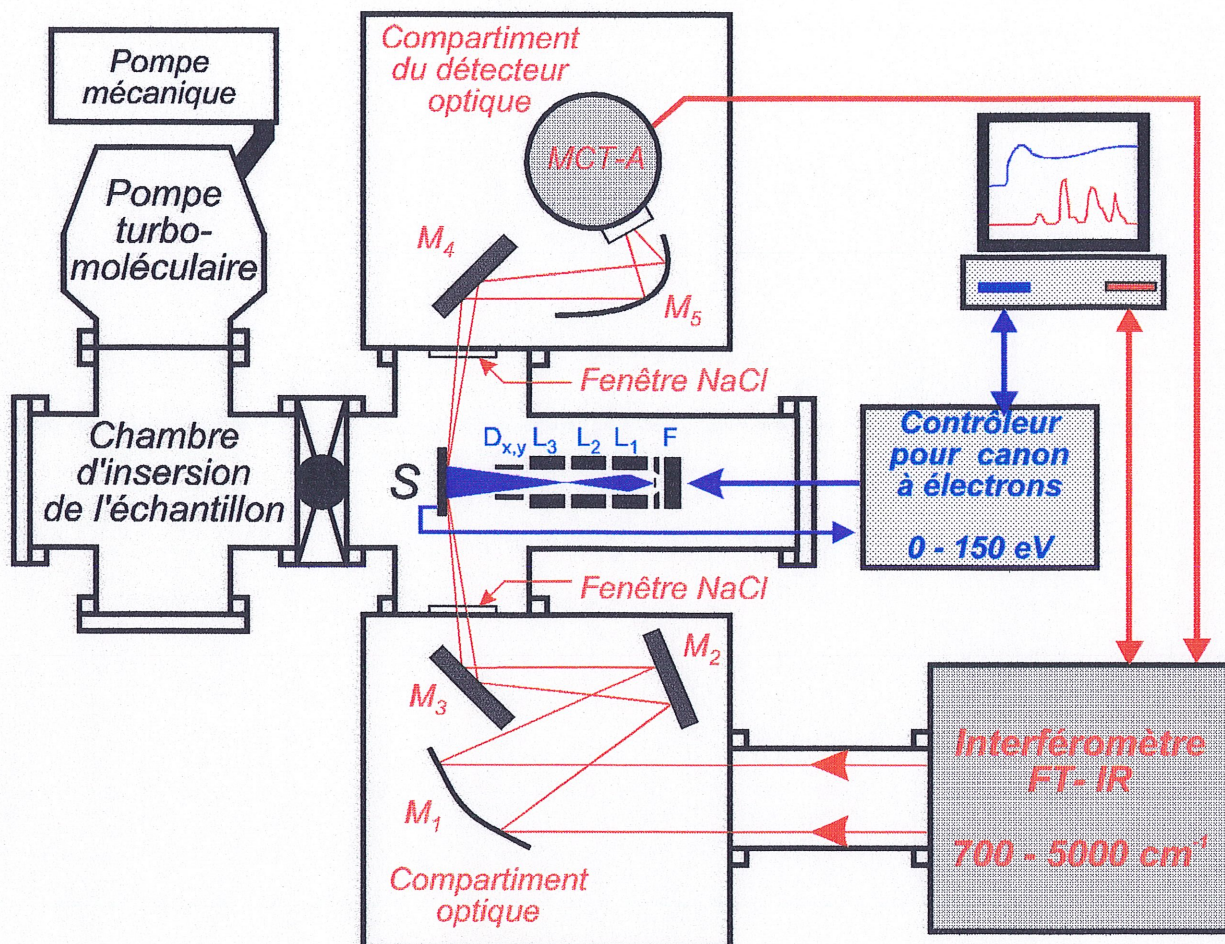
### APPAREILLAGE

#### 2.1 Montage expérimental

Un appareil à ultravide ( $10^{-7}$  Torr) est utilisé pour effectuer les expériences de bombardement avec un canon à électrons. Les modifications de surface sont quantifiées à l'aide de la spectroscopie infrarouge. La figure 5 donne un aperçu général des caractéristiques du montage expérimental.

Le montage expérimental comprend deux sections distinctes : une chambre à ultravide et un système d'optique pour la spectroscopie infrarouge. La première section est une chambre à ultravide en acier inoxydable (construit sur demande par Kurt J. Lesker) qui se divise en deux compartiments. Le premier compartiment utilise une pompe turbomoléculaire (Balzers TMU 065) reliée à une pompe mécanique (Balzers MZ-2T) pour effectuer l'ultravide. Une valve d'isolation (MDC GV-2500M) sépare les deux chambres. Elle permet un transfert des échantillons plus rapidement tout en gardant le manipulateur et le canon à électrons sous vide.

Une longue tige, retenue par un champ magnétique, est utilisée pour le transfert d'échantillon vers le deuxième compartiment, la chambre d'expérimentation. A l'extrémité de cette tige, deux petits crochets sont fixés pour supporter l'échantillon lors du déplacement horizontal. Afin de faciliter l'accès à l'intérieur de la première chambre, celle-ci est munie d'une porte-fenêtre. Dans la deuxième section de la chambre à vide, un manipulateur est installé verticalement avec un porte-échantillon en cuivre à son extrémité. Le manipulateur possède quatre degrés de liberté indépendants afin d'effectuer le transfert d'échantillon, de le positionner avec précision au foyer infrarouge et de bien l'orienter pour recevoir le faisceau d'électrons.



**Figure 5 :** Schéma du montage expérimental utilisant un système ultravide, un système optique et un contrôle ordinateur pour effectuer les expériences d'irradiations

Un déplacement selon l'axe cartésien en X, Y et Z est possible ainsi qu'une rotation de 360 degrés selon l'axe vertical. De cette manière, l'échantillon peut être placé face au canon à électrons qui lui aussi est situé dans le deuxième compartiment de la chambre à vide. Cette chambre à vide est aussi munie de deux fenêtres de NaCl polies qui se font face. Celles-ci permettent l'entrée et la sortie du faisceau infrarouge (voir figure 5). Les fenêtres sont scellées

dans des joins circulaires "O-rings" de Viton. Une "tasse de Faraday" est installée sur le côté arrière du manipulateur pour prendre les mesures du courant réel.

La deuxième partie de l'appareil est le système d'optique (deux boîtes) construit au laboratoire. Les deux boîtes n'étant pas sous vide, elles sont purgées à l'azote avec un débit d'environ de 2-3 L/min. La boîte optique qui contient le détecteur possède l'entrée directe de l'azote. Les deux boîtes sont reliées entre elles par le bas à l'aide de connexions de tubes de caoutchouc pour assurer le passage de l'azote. L'interféromètre d'un appareil FTIR commercial (Nicolet, Magna-550) est utilisé ainsi que la source infrarouge. L'appareil FTIR et la première boîte d'optique sont reliés par un tube rigide (type ABS). Le faisceau infrarouge à la sortie du spectromètre traverse une distance d'environ 30 cm à l'intérieur du tube rigide pour atteindre l'entrée de la première boîte optique (ou 53 cm avant le premier miroir  $M_1$  de la boîte optique). Après avoir traversé la première boîte, le faisceau infrarouge passe à travers une fenêtre de NaCl polie (32 mm de diamètre x 6 mm d'épaisseur) pour atteindre l'échantillon (qui est situé dans le système ultravide). Le faisceau infrarouge est réfléchi sur l'échantillon (au foyer IR) en direction de la deuxième boîte optique. Le chemin optique à l'intérieur du système de vide est d'environ 15 cm. Le faisceau retraverse ainsi une deuxième fenêtre identique de NaCl et passe par le système optique de la deuxième boîte pour atteindre finalement le détecteur.

## **2.2 Caractérisation**

### **2.2.1 Infrarouge et système de purge**

Les spectres infrarouges effectués à l'intérieur de l'appareil commercial FTIR sont appelés des spectres *ex-situ*. Les spectres infrarouges effectués à l'intérieur de l'appareil ultravide pendant les expériences d'irradiation sont appelés des spectres *in-situ*. Le tableau 2 donne les caractéristiques du système infrarouge utilisé pour prendre les spectres *ex-situ* et *in-situ*. En raison de difficultés d'installation, on n'utilise pas de polariseur pour les spectres *in-situ*.

**Tableau 2. Paramètres spécifiques relatifs au système infrarouge**

Appareils		Spécifications et Fonctions
FTIR commercial	:	Magna-IR 550, NICOLET
Logiciel	:	OMNIC version 1.2, contrôle du FTIR commercial
Faisceau infrarouge	:	Source Ever-Glo, matériel de céramique dopé de carbure de silicone, température : 1250°C
Miroir bougeant	:	Vélocité de 1.898 cm/sec, l'interféromètre du FTIR est utilisé pour les spectres <i>ex-situ</i> et <i>in-situ</i>
Séparateur de faisceau	:	KBr, séparation du faisceau IR produit dans le FTIR
Spectres infrarouges	:	Sommation de 256 balayages individuels des miroirs
Résolution spectres IR	:	2 cm <sup>-1</sup>
Détecteur MCT-A	:	Tellure de mercure et cadmium, refroidi à l'azote liquide (77K), améliore sensibilité et diminue le bruit
Purge	:	"CO <sub>2</sub> -scrubbed air", Balston 74-45, débit : 22.5 L/min

L'absence du polariseur n'affecte pas les données. Des tests effectués ont démontré que les spectres *in-situ* (sans polariseur) et *ex-situ* (avec polariseur) sont identiques et proportionnels.

Le détecteur MCT-A utilisé possède une étendue de détection de 11 700 cm<sup>-1</sup> à 600 cm<sup>-1</sup> [65]. La sensibilité est définie par l'habileté du détecteur à répondre à de faibles signaux. Cette sensibilité est aussi appelée "specific detectivity" ou D\*. Plus D\* est élevé, plus la sensibilité du détecteur est élevée aussi. Le détecteur MCT-A possède un D\* égal à 50 x10<sup>9</sup> (cette valeur est utilisée en comparaison avec d'autres valeurs de D\* de détecteurs différents). Le détecteur MCT-A ainsi que le logiciel OMNIC sont fournis lors de l'achat de l'appareil FTIR. Un appareil de réflexion commercial (Harrick) est installé à l'intérieur du spectromètre FTIR pour prendre les spectres infrarouges par absorption-réflexion *ex-situ*.



Le faisceau infrarouge produit à l'intérieur de l'appareil FTIR est orienté en direction des boîtes optiques. Les miroirs de ces boîtes sont identifiés par  $M_1$  à  $M_5$  sur la figure 1.  $M_1$  à  $M_4$  (Edmund Scientific) représentent les miroirs d'or sur verre et  $M_5$  est un miroir de rhodium sur aluminium. Ces miroirs sont utilisés pour focaliser le faisceau sur l'échantillon et ensuite vers le détecteur MCT-A.  $M_1$  est un miroir parabolique dont la distance focale est de 44.5 cm (17.5"). Le point focal est situé sur l'échantillon.  $M_2$ ,  $M_3$  et  $M_4$  sont des miroirs plats qui servent simplement à diriger le faisceau IR.  $M_5$  est un miroir ellipsoïdal possédant une distance focale de 22.86 cm (9") par rapport à l'échantillon et de 42.3 mm par rapport au détecteur (le faisceau est réfléchi avec un angle de 10 degrés sur  $M_5$  et  $M_5$  réfléchit le faisceau vers le détecteur avec un angle de 80 degrés). Ce miroir est fixé sur la base du détecteur pour faciliter les ajustements lors des déplacements fréquents que subit le détecteur.

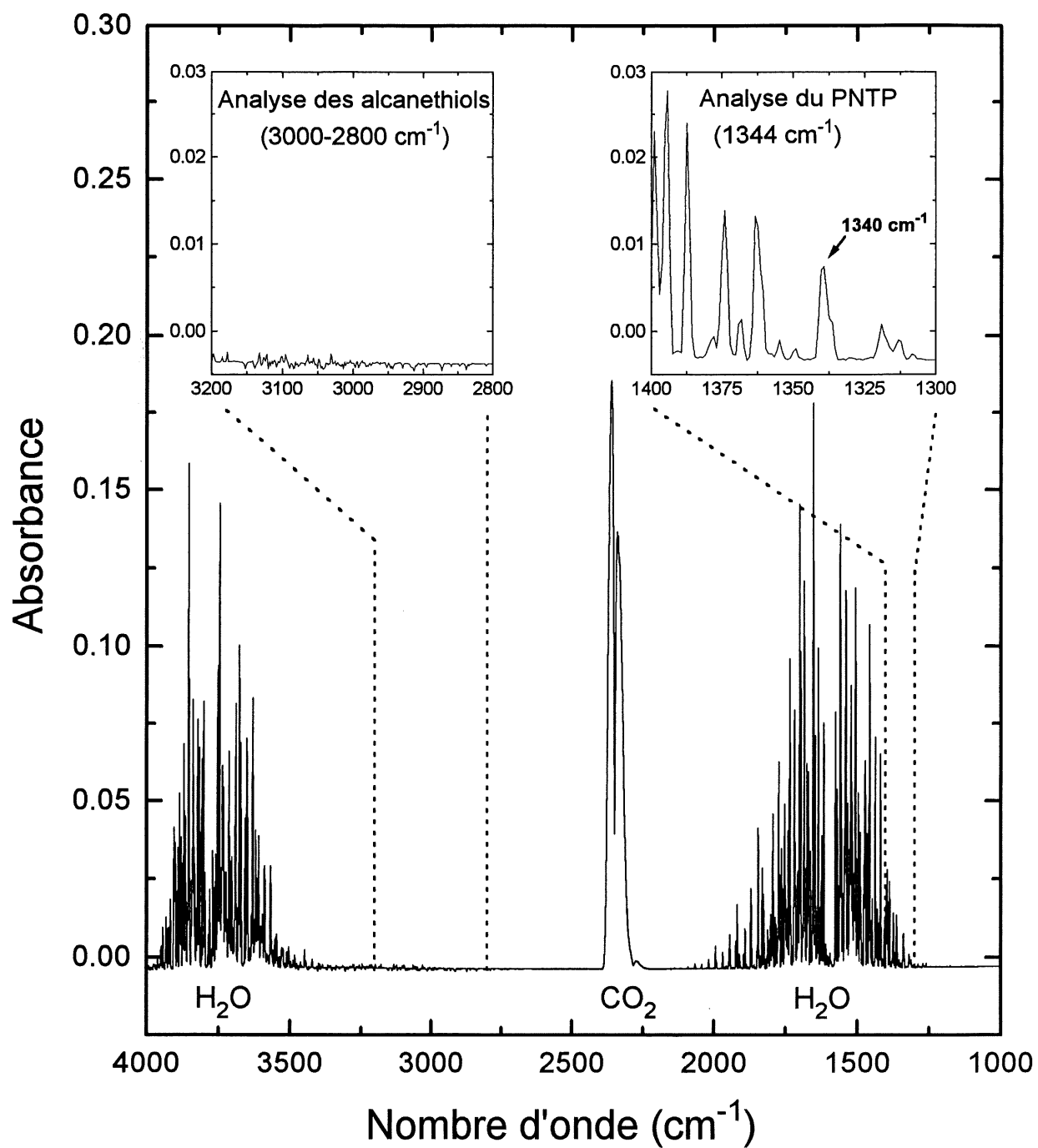
La référence utilisée pour les spectres infrarouges des monocouches organiques *ex-situ* est un échantillon d'or (sans monocouche). Tel que défini à l'équation 1.1,  $I_0$  représente dans ce cas-ci, l'intensité par réflexion de la référence de l'échantillon d'or et  $I$  représente l'intensité par réflexion de l'échantillon d'or avec monocouche.

Pour la vérification du spectre infrarouge de la monocouche organique *in-situ* à l'intérieur du système de vide, la référence utilisée est différente. On ne peut utiliser la même plaque d'or avant déposition de la monocouche tel qu'effectué pour les spectres infrarouges *ex-situ*, car cela nécessiterait un temps trop long : 1) insérer l'échantillon d'or; 2) attendre quelques heures pour un vide adéquat; 3) prendre un spectre de référence; 4) retirer l'échantillon du système; 5) effectuer la déposition de monocouche (24 heures); 6) réinsérer l'échantillon avec monocouche; 7) attendre quelques heures pour un vide adéquat; 8) débiter les expériences. Ainsi pour minimiser le temps d'opération (pour éviter les opérations 1 à 4), la référence utilisée pour les spectres infrarouges de monocouches organiques est le faisceau infrarouge direct qui traverse le système de vide (sans échantillon).  $I_0$  représente donc ci, l'intensité du

faisceau direct (réflexion des miroirs  $M_1$  à  $M_5$ ) et  $I$  représente l'intensité par réflexion de l'échantillon d'or avec monocouche.

Pour les expériences d'irradiation, les spectres infrarouges des monocouches organiques *in situ* utilisent le spectre de la monocouche initiale, c'est-à-dire avant que la monocouche ne subisse des modifications par excitations électroniques.  $I_0$  représente ainsi l'intensité par réflexion de la monocouche organique avant irradiation et  $I$  représente l'intensité par réflexion de la monocouche organique après avoir reçue une charge définie à sa surface (courant du faisceau d'électrons qui induit des modifications pendant un temps donné). De cette manière, les modifications provoquées par les électrons sur la couche organique sont plus faciles à distinguer. Puisque ces spectres utilisent une référence de la monocouche organique initiale, si aucune modification se produit, alors le spectre obtenu démontrera aucune structure (une ligne zéro "d'absorbance"). Lorsque de légères modifications sont présentes, des pics d'absorbance négatifs (perte ou modification d'un groupement moléculaire spécifique) ou positifs (apparition ou déplacement d'un groupement moléculaire spécifique) apparaîtront. Certes, il est beaucoup plus aisé de distinguer ces modifications par rapport à une ligne de base zéro plutôt qu'à l'intérieur d'un spectre de monocouche organique possédant déjà des absorbances pour ces mêmes groupements moléculaires.

La correction de la ligne de base des spectres est effectuée en deux points. Pour les alcanethiols par exemple, les deux points de correction de la ligne de base sont situés à  $2800\text{ cm}^{-1}$  et à  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Malgré l'installation d'un système de purge, l'humidité de l'air contenue à l'intérieur des boîtes optiques n'a pu être enlevée définitivement dans certains cas (comme les journées très humides de l'été). Cette humidité résiduelle engendre l'apparition de bandes relatives au  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  qui peuvent interférer avec les signaux des monocouches à étudier selon leurs amplitudes.



**Figure 6 :** Spectre infrarouge *in-situ* de l'air (H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>) à l'intérieur des boîtes optiques

La figure 6 donne un exemple d'un spectre infrarouge *in-situ* de l'air à l'intérieur des boîtes optiques (sans purge) ainsi que les zones d'intérêt pour l'analyse des alcanethiols et du *para*-nitrotoluène (PNTP). Le grand pic relatif au C-O de CO<sub>2</sub> ne cause généralement pas de problème d'analyse des données étant donné qu'il se situe assez loin des bandes d'absorption relatives aux composés à étudier. Il se situe à 2340 et 2361 cm<sup>-1</sup>. Les pics d'eau s'étendent beaucoup plus largement dans les régions suivantes :  $\approx 4000$  à 2700 cm<sup>-1</sup> et  $\approx 2800$  à 1200 cm<sup>-1</sup>. Les bandes d'absorption des pics d'eau et de CO<sub>2</sub> deviennent généralement négatives. Ceci est dû au fait que le spectre de référence (de la monocouche sans irradiation) est moins bien purgé que les spectres subséquents. Même en purgeant jusqu'à une durée d'environ 6 heures avant de prendre le premier spectre, le phénomène est le même. Le tube rigide (type ABS) qui relie l'appareil commercial aux boîtes optiques contribue aussi à l'amélioration de la purge.

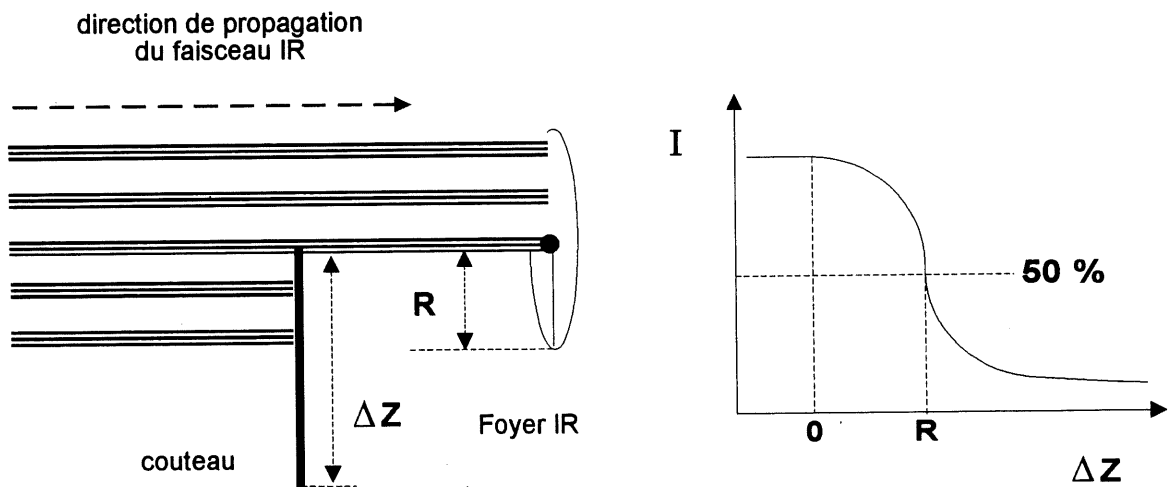
Le problème le plus sérieux engendré par l'humidité de l'air est l'analyse quantitative du *para*-nitrotoluène, le PNTP (discuté au chapitre 6). La bande d'absorption infrarouge du NO<sub>2</sub> <sub>sym</sub> (1344 cm<sup>-1</sup>) est située seulement à environ 4 cm<sup>-1</sup> d'un pic d'eau important. Comme le démontre les agrandissements des zones d'analyse IR de la figure 6, les alcanethiols sont peu affectés par la présence de pics d'eau comparés au PNTP. Lorsque l'on effectue les expériences d'irradiation du PNTP, les premiers spectres IR possèdent des signaux très faibles (de l'ordre de 10<sup>-4</sup> Abs) et sont souvent masqués par le pic d'eau à 1340 cm<sup>-1</sup>. Ainsi, certains spectres du PNTP ont nécessités une soustraction de spectre d'eau de la figure 6 (avec degrés variables d'intensité contrôlé par le logiciel OMNIC). Parfois, même après soustraction, certaines quantités de pics d'eau peuvent demeurer, nuisant à une belle présentation des données.

Les mesures du bruit du système d'optique *in-situ* ont été effectuées en prenant un spectre infrarouge *in-situ* d'une plaque d'or seule et en utilisant cette même plaque comme référence *in-situ* précédemment. La mesure du bruit, qui s'avère être la limite de détection, est évaluée de  $\pm 3 \times 10^{-5}$  Abs. L'efficacité du système d'optique *in-situ* s'avère être comparable à celui de l'appareil commercial *ex-situ*; ils possèdent tous les deux la même limite de détection.



Pour définir la grandeur de la tâche infrarouge utilisée pour la réflexion sur l'échantillon et perçue par le détecteur, on calcule généralement celle-ci à l'aide d'une ellipse. Il y a deux paramètres qui limitent la grandeur de la tache. Le premier est la grandeur de l'échantillon soit de 2.2 cm pour la longueur et de 1.2 cm pour la hauteur (maximum du diamètre de la tache IR).

Le deuxième est un paramètre ajustable, le diamètre du diaphragme iris dans le spectromètre qui contrôle l'entrée du faisceau infrarouge. À l'aide de ce dernier, une série d'expériences ont été effectuées pour mesurer le rayon de la tache infrarouge optimal en fonction de la densité de photons par aire calculée. Des mesures d'intensité lumineuse (quantité de photons) au foyer du faisceau infrarouge ont été effectuées en fonction de déplacements  $\Delta Z$  perpendiculaires à la direction de propagation du faisceau infrarouge à l'aide d'un couteau (pour une ouverture de diaphragme iris fixe). La figure 7 illustre ce procédé.



**Figure 7 : Détermination du rayon R du faisceau infrarouge à l'aide de déplacements perpendiculaires (d'un couteau) à la direction de propagation**

L'intensité lumineuse initiale est la quantité de photons perçus par le détecteur sans aucune obstruction du faisceau infrarouge. Le déplacement perpendiculaire requis (en cm) pour obtenir 50 % de cette intensité (I) lumineuse initiale représente le rayon R au foyer du faisceau infrarouge.

**Tableau 3. Données relatives à la grandeur de la tache infrarouge**

<b>Ouverture du diaphragme iris (unités arb.)</b>	<b>Rayon, R au foyer infrarouge (cm)</b>	<b>Aire de la tache infrarouge (cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Intensité lumineuse de photon (unités arb.)</b>	<b>Densité de photons par aire (unités arb./ cm<sup>2</sup>)</b>
150	0.81	3.56	76	21.35
100	0.75	3.30	76	23.03
50	0.70	3.08	73	23.70
25	0.45	1.98	66	33.33
10	0.40	1.76	43	24.43

Ces expériences ont été effectuées pour différentes ouvertures du diaphragme iris. L'ouverture du diaphragme iris a été choisie en fonction d'obtenir le plus petite tache infrarouge possible avec un maximum de photons par aire. Les résultats obtenus sont compilés dans le tableau 3.

Puisque la hauteur de l'échantillon (1.2 cm) limite le diamètre du faisceau, les trois premiers essais sont éliminés en raison de la perte de photons (car leur diamètre est plus grand que 1.2 cm). L'ouverture 25 semble mieux convenir. Un rayon de 0.45 cm est mesuré (diamètre de 0.9 cm). La longueur L du faisceau est définie comme suit:  $L = \text{diamètre} / \cos \theta$  ( $\theta$  = angle d'incidence par rapport à la normale). Dans ce cas présent, le diamètre mesuré est de 0.9 cm et

l'angle utilisé est de 85 degrés pour obtenir une longueur de 10.33 cm. Étant donné que l'échantillon limite cette longueur à 2.2 cm (les photons non-réfléchis ne sont pas détectés), on utilise le modèle d'un rectangle plutôt que celui d'une ellipse pour estimer l'aire de la tache infrarouge projetée sur l'échantillon ( $0.9 \text{ cm} \times 2.2 \text{ cm} = 1.98 \text{ cm}^2$ ). En plus de s'assurer que la tache infrarouge est bien dirigée sur l'échantillon, le choix du diamètre à 0.9 cm permet de bien concentrer la tache sur l'échantillon qui est légèrement plus grand (1.2 cm). Ceci est pour minimiser la quantité de photons perdue dans le cas où il pourrait y avoir de légères variations dans l'installation de l'échantillon. De plus, les résultats de densité de photons par aire (calculés au tableau 3) indiquent clairement qu'il y a une augmentation de densité de photons pour l'ouverture 25.

Certains signaux infrarouges de groupements particuliers sont très faibles (de l'ordre de  $10^{-4}$  Abs). Afin de pouvoir les quantifier, le rapport signal/bruit doit être optimal. Généralement, pour augmenter ce dernier, il faut effectuer un alignement optique respectant au maximum les distances focales associées aux miroirs spécifiques ( $M_1$  et  $M_5$ ). Ceci à pour but de concentrer la densité de photons par aire du faisceau infrarouge. De plus, l'utilisation d'un angle d'incidence large (par rapport à la normale) est favorisée pour la spectroscopie d'absorption-réflexion simple tel qu'expliqué à la section 1.1. Après avoir effectué plusieurs essais, l'angle d'incidence sélectionné est  $85 \pm 1$  degrés par rapport à la normale.

### 2.2.2 Canon à électrons

Le système de contrôle du canon à électrons (de fabrication maison) peut utiliser une énergie variant de 0 à 150 eV. La distribution d'énergie du faisceau d'électrons est évaluée par le FWHM ("full width at half maximum") qui est de 0.5 eV. Le canon est situé à 2.5 cm de l'échantillon lors des irradiations. Le filament utilisé pour produire le faisceau d'électrons est constitué d'un disque cathodique de Tantale ("Ta disk/W hairpin configuration", CB-104, Kimball Physics Inc.) et est supporté à l'intérieur d'un support en acier inoxydable. Ce support est suivi d'un extracteur, de trois lentilles cylindriques électrostatiques (1.2 cm de longueur et

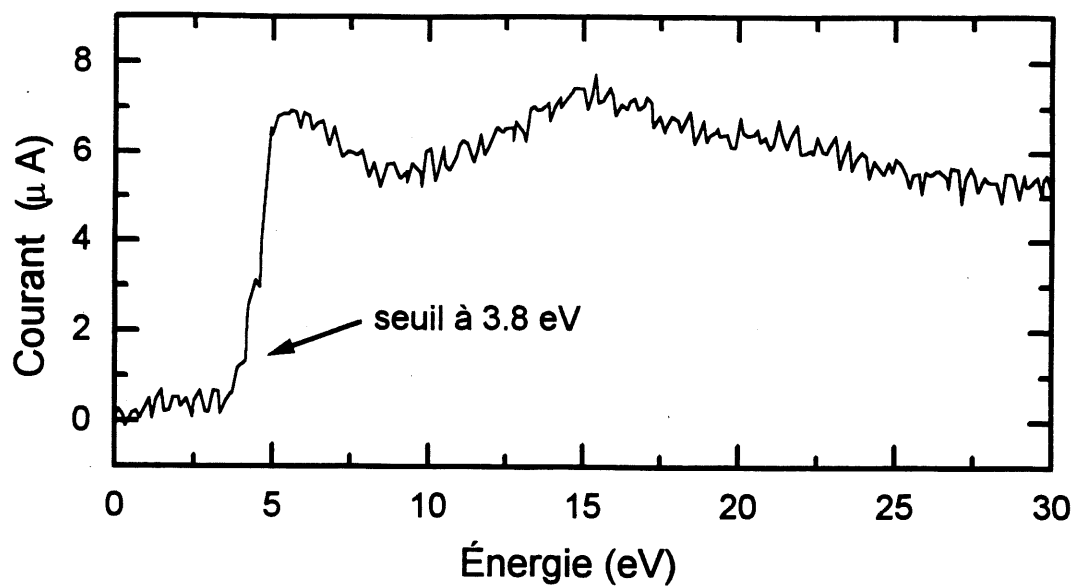
1.0 cm de diamètre intérieur) et de deux déflecteurs orthogonaux à la sortie. Ils sont soutenus mécaniquement de manière parallèle par des tiges de verre (un espace de 1 mm est alloué entre les éléments électrostatiques) afin d'isoler les différentes parties par rapport au support du canon qui est branché à la masse. Les déflecteurs permettent de diriger le faisceau d'électrons verticalement et horizontalement à la sortie de la troisième lentille sur la surface SAM/Au/mica. Un voltage de 2V négatif par rapport à la masse (la masse est définie comme étant le potentiel de la chambre ultravide) est appliqué sur l'échantillon.

Le logiciel utilisé pour le contrôle du canon à électrons est "New-EG" créé par P.Rowntree. L'ordinateur peut donc contrôler la faisceau d'électrons et il intègre le courant en fonction du temps pour donner la charge totale appliquée. Un électromètre analogue (AD515/AD524) est utilisé pour convertir le courant appliqué par le faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon en potentiel. On utilise un gain de  $10^5$  Volt/Ampère pour convertir la mesure de potentiel donnée par l'électromètre afin de connaître le courant sur l'échantillon. Le courant disponible varie entre 1 et 10 microAmpères ( $\mu A$ ). Les cartes d'interfaces (National Instruments) utilisées sont les suivantes : AT-A0-10 pour l'application du voltage en direction du canon et LAB PC+ pour effectuer les mesures de voltage et de courant.

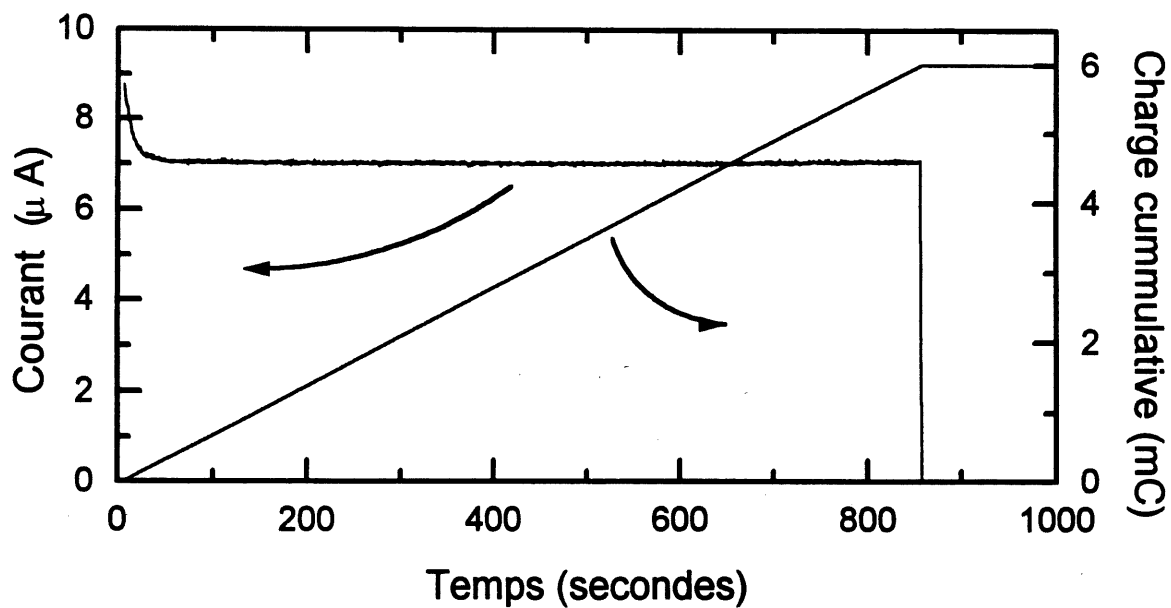
Avant d'effectuer les expériences d'irradiation, les potentiels sur les éléments électrostatiques sont calibrés et ajustés afin d'obtenir le plus de courant possible à basse énergie (entre 0 et 4 eV). Idéalement, il devrait y avoir du courant au-dessus de 0 eV mais pour des raisons telles l'accumulation de charges sur les lentilles électrostatiques du canon, le courant disponible (au moins  $1\mu A$ ) débute généralement à 4 ou 5 eV. Il existe un certain seuil ne permettant pas d'obtenir du courant en très basse énergie. Dans le meilleur des cas, le plus petit seuil obtenu fut de 1.5 eV. Pour cette raison, les énergies des électrons sont définies par la différence de potentiel entre le filament et l'échantillon.

Il est très important d'obtenir au moins  $1\mu\text{A}$  pour minimiser la durée de l'irradiation. Plus le courant est faible et plus la temps d'irradiation sera long pour appliquer une même charge cumulative. Par exemple, à la figure 8, un peu plus de 14 minutes sont nécessaires pour effectuer une seule irradiation (une expérience comporte une dizaine d'irradiations ou plus). Tout ce temps additionné avec le temps pour obtenir un vide adéquat, optimiser le système optique, et le temps requis pour la collections des données lors des spectres infrarouges; il s'avère qu'une expérience peut durer plus de 24 heures. Une expérience de cette ampleur ne peut être interrompue mais ne peut durer plus d'une journée. Un deuxième facteur affecte aussi le temps d'irradiation : la présence d'une résonance pour le processus de dissociation (ex: DEA). Lorsque l'énergie des électrons est exactement celle d'un maximum d'une résonance, alors la section efficace  $\sigma$  est plus élevée. Les modifications induites par les électrons se font de manière beaucoup plus rapide et la charge cumulative se voit réduire de beaucoup (le temps est donc plus court). L'inverse est aussi vrai; lorsqu'on s'éloigne du maximum de résonance, le temps d'irradiation augmente en raison des modifications qui s'effectuent plus lentement ( $\sigma$  plus faible). Afin de s'assurer que l'énergie des électrons est exacte, plusieurs essais de reproductibilité d'une même expérience ont été faits. Ces résultats seront discutés dans le chapitre 5.

La figure 8 donne un exemple du courant mesuré sur une surface d'or en fonction de l'énergie des électrons avant de débiter une expérience. Le courant disponible débute à 3.8 eV, suivi d'une augmentation abrupte à l'intérieur d'environ 1 eV. Cette forme de courbe est obtenue en faisant varier les potentiels des lentilles électrostatiques du canon mais l'augmentation abrupte du courant est principalement due à l'ajustement centré des déflecteurs. Sans l'ajustement de ceux-ci sur le centre de l'échantillon, la forme de la courbe ressemble plutôt à une augmentation graduelle dont la pente est très faible. De cette manière, il s'avère difficile d'obtenir du courant très élevé en basse énergie. L'extracteur situé au début du canon joue aussi un rôle très important pour optimiser le courant disponible. Il s'agit de lui appliquer un potentiel positif par rapport au filament le plus petit possible (entre 2 et 4 V) afin de faire



**Figure 8 :** Courant mesuré sur une surface d'or en fonction de l'énergie des électrons



**Figure 9 :** Courant appliqué en fonction du temps d'irradiation pour une énergie des électrons de 6 eV

augmenter le courant sur toutes les énergies disponibles tout en conservant le même aspect de la courbe de balayage. Cette opération est très délicate en raison du fait que si le potentiel appliqué sur l'extracteur devient négatif ou se situe près de zéro par rapport au filament, alors les électrons émis par le filament ne peuvent être accélérés vers l'échantillon et par leur chaleur peuvent briser le filament. L'enjeu de la courbe d'optimisation est aussi de pouvoir obtenir un faisceau d'électrons qui recouvre totalement la surface de l'échantillon (à l'aide des lentilles 1, 2 et 3). Deux façons peuvent être utilisées pour vérifier si le faisceau est bien diffus et recouvre totalement l'échantillon : 1) par l'ajustement des déflecteurs, la région où les électrons frappent l'échantillon est déterminée par les limites inférieures et supérieures de potentiels appliqués sur les déflecteurs (selon l'axe des X et l'axe des Y) avant que ne chute le courant et 2) la perte infrarouge complète (100%) d'un mode d'absorption spécifique tel le  $\text{CH}_3_{\text{sym}}$  indique que le faisceau d'électrons modifie la surface entièrement (examiné par spectroscopie infrarouge).

La figure 9 donne un exemple de la stabilité du courant pour une irradiation. Par exemple, sur cette figure, un courant d'environ  $7 \mu\text{A}$  est disponible à 6 eV (courbe utilisant l'axe de gauche). Lors des premières secondes d'irradiation, le courant chute légèrement et se stabilise avec une stabilité de  $\pm 0.03 \mu\text{A}$ . Le logiciel intègre la quantité de Coulomb appliquée pour une énergie spécifique lors des expériences d'irradiation. La deuxième courbe (utilisant l'axe de droite) de la même figure, indique une charge cumulative de 6 miliCoulomb livrée à la surface de l'échantillon après environ 14 minutes d'irradiation. Après avoir livré la quantité de charge spécifiée à la surface de l'échantillon, le logiciel arrête l'irradiation.

### 2.2.3 Porte-échantillon

Le manipulateur utilisé se divise en trois sections. Deux de ces sections sont des produits Thermionics Northwest Inc. La première partie est le stage de déplacement micrométrique. Selon les axes X et Y, il est possible d'effectuer un déplacement de  $\pm 12.70 \text{ mm}$  avec des divisions micrométriques de  $0.025 \text{ mm}$ . Un soufflet vertical permet un déplacement de  $50.80 \text{ mm}$  selon l'axe des Z avec des divisions micrométriques de  $0.025 \text{ mm}$ . La deuxième section du

manipulateur consiste en une tige verticale reliée au stage de déplacement, permettant une rotation de 360 degrés et des divisions de 1 degré. La troisième partie du manipulateur a été construite au laboratoire. Une pince en acier inoxydable est fixée sur la partie inférieure du manipulateur commercial. À l'extrémité avant de la pince, un support de cuivre (construit dans le laboratoire) est installé et isolé par des billes de verre et des rondelles de céramique. Ce support est utilisé pour recevoir l'échantillon lors de son transfert à l'aide de la tige magnétique. Une tasse de Faraday est installée à l'arrière de la pince et est isolée avec des rondelles de céramique.

La puissance utilisée pour tout l'appareil provient directement des sorties de 120/240 VAC (du mur) et est acheminée par un transformateur d'isolation (TOPAZ, Square D cie., 1kVA) vers tous les appareils afin de minimiser le bruit électronique.

### **2.3 Description de l'expérience**

Un spectre infrarouge *ex-situ* des monocouches déposées sur des plaques Au/mica doit confirmer l'obtention d'une bonne déposition avant de couper les plaques et de les introduire dans le système de vide. Les échantillons (2.2 cm x 1.2 cm) sont collés à l'aide d'une colle époxy à vide (epo-tek H61, Epoxy Technology Inc.) sur des supports de cuivre (2.5 cm x 1.2 cm) munis d'ailes orientées vers l'arrière (qui empêchent l'échantillon de tomber lors du transfert sur le support de cuivre du manipulateur). Pour assurer la conductivité (résistance maximale,  $R \cong 0-5 \Omega$ ) entre le substrat et le petit support de cuivre, on utilise une colle époxy à base d'argent (epo-tek H31, Epoxy Technology Inc.). Étant donné que le courant des électrons se dirige en direction du support de cuivre, si la résistance entre l'échantillon et ce support de cuivre est trop grand, alors le faisceau d'électrons ne frappera pas l'échantillon.

Un échantillon par expérience est introduit dans la première section de la chambre ultravide. Avant de débiter une nouvelle expérience, une ancienne plaque est laissée dans l'appareil servant à calibrer le canon (potentiels et courant) et à optimiser le faisceau d'électrons. Cet



ancien échantillon est ensuite retiré du système. Il est à noter que la deuxième section de la chambre est conservée sous vide à l'aide de la valve d'isolation afin d'obtenir une pression adéquate plus rapidement lors d'expériences subséquentes. On introduit donc un nouvel échantillon dans la première section du système de vide. Quinze minutes environ sont nécessaires après le début du pompage du vide pour que la pression de la chambre atteigne  $\approx 2 \times 10^{-6}$  Torr. Par la suite, la valve d'isolation est ouverte. La deuxième section de la chambre étant déjà sous vide, deux heures sont généralement suffisantes pour l'obtention d'une pression de  $\approx 5 \times 10^{-7}$  Torr. Après avoir effectué le transfert de l'échantillon dans la deuxième section à l'aide de la tige magnétique et du manipulateur, on installe l'échantillon face au canon à électrons et on procède à une optimisation du système optique. Étant donné que le détecteur et les boîtes d'optique ne sont pas sous vide, on purge les boîtes à l'azote. On vérifie une seconde fois la qualité de la déposition par un spectre infrarouge de l'échantillon *in-situ*. On ouvre le filament du canon pour une période de cinq minutes, sans toutefois irradier l'échantillon. Le logiciel "New-EG" contrôle l'arrêt du canon en désignant une énergie des électrons égale à -2 eV (aucun courant disponible) avant et après les irradiations. Un balayage du courant en fonction de l'énergie des électrons très rapide (environ 5 secondes pour minimiser les modifications non-quantifiées) est ensuite effectué avant l'expérience (figure 8). On prend maintenant un spectre infrarouge *in situ* (en faisceau simple) de la monocouche intacte (sans modifications) qui servira de référence pour l'expérience.

L'expérience peut donc débiter. Cela consiste à irradier l'échantillon à une énergie fixe pendant plusieurs intervalles de temps. L'ampèremètre nous donne une lecture du courant, généralement entre 1 et 10  $\mu\text{A}$ . À l'aide du logiciel "New-EG", la charge appliquée pour chaque irradiation (exemple à la figure 8) est intégrée (fidt). Entre chaque intervalle d'irradiation, on prend un spectre infrarouge *in-situ* utilisant comme référence la réflectivité de la monocouche organique avant irradiation tel que décrit à la section 2.2.1. Les expériences d'irradiation ont été faites à plusieurs énergies, variant de 3 à 75 eV.

## CHAPITRE 3

### PRÉPARATION DES SUBSTRATS ET ADSORBATS

#### 3.1 Plaques d'or

La préparation de plaques d'or est une étape très importante. En fait, la qualité des surfaces préparées est déterminante en ce qui a trait à l'exactitude et la reproductibilité des résultats subséquents. Dans ce travail de maîtrise, tous les échantillons d'or ont été préparés en utilisant un substrat de mica (Techniglas/Proscience, ASTM-V2). La structure de surface du mica favorise l'obtention d'une croissance épitaxiale de l'or lors de l'évaporation. L'utilisation de substrats de verre par exemple, ne permet pas cette croissance uniforme des couches d'atomes de métal évaporé en raison de sa surface très rugueuse.

Des plaques de mica fraîchement clivées sont introduites dans une cloche à vide ( $P \cong 2 \times 10^{-6}$  Torr). Les plaques de mica sont chauffées à tout près de 300 degrés Celcius durant plusieurs heures (12 à 16 h) avant d'y évaporer de l'or ultra pur (99.999 %, Johnson-Mathey). DeRose *et al.* [66] ont démontré que de longs temps de chauffage du mica avant la déposition du métal contribuent à diminuer les impuretés par le dégazage. Ce sont les impuretés qui sont à l'origine d'une topographie de surface non-uniforme des atomes d'or sur le mica. Ils ont aussi démontré que le chauffage du mica pour une durée de plus de six heures ainsi qu'une haute température favorisent la diminution de la rugosité du mica de manière très significative. Un recuit d'une heure et plus est effectué par la suite. Cette méthode de "déposition à chaud" est similaire à celle décrite par DeRose *et al.* [66].

Des études ont démontré que la méthode de déposition "à chaud" [66] favorise l'orientation des atomes d'or en surface selon le plan (111). Lorsque le substrat de mica n'est pas chauffé avant

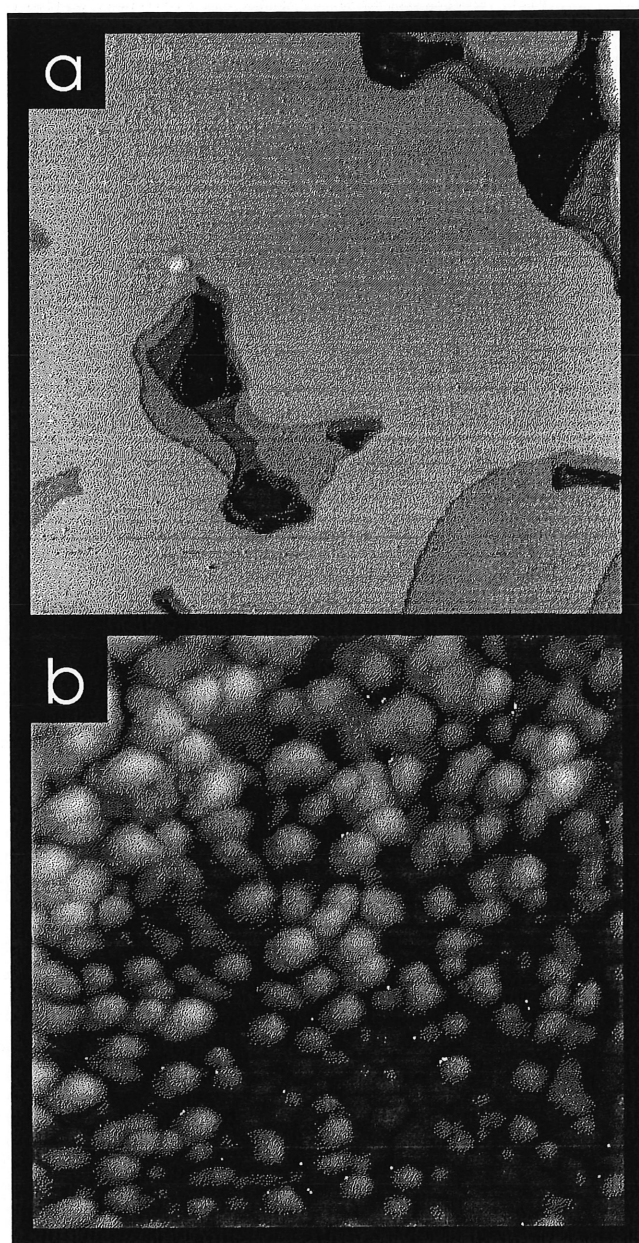


Figure 10: Images STM des plaques Au/mica préparée selon la méthode

- a) "déposition à chaud" (400 nm x 400 nm;  $dz=1.0$  nm)
- b) "déposition à froid" (400 nm x 400 nm;  $dz = \sim 7$  nm)

d'effectuer l'évaporation de l'or et que cette évaporation n'est pas suivie d'un recuit, alors la surface d'or évaporé sur le mica devient plutôt rugueuse. Les images de la figure 10 (effectuées au laboratoire) démontrent bien l'effet d'une déposition à chaud et du recuit de l'or.

Les dimensions pour les deux images 10a et 10b sont de 400 nm x 400 nm avec une hauteur dz de 1 nm (figure 10a) et de ~7 nm (figure 10b). Les parties des images apparaissant plus claires sont plus élevées et les plus foncées, plus profondes.

La figure 10a est une plaque Au(111)/mica préparée selon la méthode de "déposition à chaud". Les distances (en hauteur) entre les différent plans (111) sont seulement de 2.36 Å (distance interatomique entre deux couches d'atome d'or). Cette surface est considérée comme très uniforme comparée à la surface 10b préparée par "déposition à froid".

La figure 10b est une plaque Au/mica dont l'évaporation de l'or à été effectuée sans chauffage du mica (déposition à froid). L'or en surface démontre la formation de "montagnes" dont les niveaux varient de 1 à 7 nm, mais qui possèdent à leurs sommets une structure (111). Tel qu'expliqué dans la section 1.1, les intensités relatives aux bandes d'absorption dans l'infrarouge pour des groupements moléculaires sont affectées par l'orientation de leurs dipôles de transition (équation 1.2) et par l'angle que les molécules adoptent en fonction de la surface. Ainsi, lorsque des molécules sont chimisorbées (explication des monocouches à la section 3.2) sur des surfaces multicristallines, il est impossible de préparer des monocouches qui sont bien ordonnées car les positions des groupements moléculaires diffèrent d'une molécule à une autre et ne sont pas bien connues. Les spectres infrarouges *ex-situ* effectués de molécules chimisorbées sur un substrat d'or multicristallin ne possèdent pas les mêmes intensités pour les différentes bandes d'absorption, ni les même nombres d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) que pour une monocouche chimisorbée sur un substrat d'or(111) [67]. Les bandes sont plus larges et déplacées de quelques  $\text{cm}^{-1}$  vers les hautes fréquences démontrant que la monocouche est dans une phase liquide plutôt que dans une phase cristalline lorsque la monocouche est bien formée [38]. Ainsi,

on ne peut utiliser ces monocouches pour effectuer les expériences d'irradiation car les groupements cibles doivent avoir des emplacements bien connus.

### 3.2 Monocouches autoassemblées

Les molécules sélectionnées au tableau 4 pour les études de ce mémoire sont des organothiols chimisorbés sur des couches minces d'or (environ 2000 Å) évaporé sur du mica. L'épaisseur de l'or ne doit être inférieure à 1500 Å pour éviter des interférences provenant du mica par réflexion du faisceau infrarouge. Généralement, les interférences provenant du mica sont supérieures aux signaux de groupements moléculaires de la monocouche et empêchent d'analyser les spectres infrarouges correctement (les interférences varient entre  $1 \times 10^{-4}$  à  $1 \times 10^{-3}$  absorbance en fonction de l'épaisseur de la couche d'or).

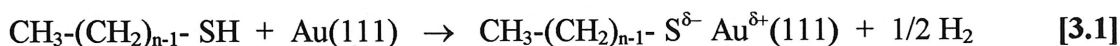
**Tableau 4. Molécules utilisées en monocouches autoassemblées pour les études de dissociations par excitations électroniques**

Alcanethiols	Molécules fonctionnalisées
HS - (CH <sub>2</sub> ) <sub>n-1</sub> - CH <sub>3</sub>	<i>para</i> -HS - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - NO <sub>2</sub>
C <sub>n</sub> = 4, 8, 12, 16	HS - (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> - COOH

Avant d'utiliser les plaques d'or (préparées selon la "déposition à chaud") pour la déposition de monocouches, celles-ci sont traitées à l'acide sulfochromique (Trioxyde de chrome/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré). Avant et après chaque traitement à l'acide, les plaques d'or sont analysées à l'aide d'un spectre infrarouge pour déterminer le niveau de contamination organique. Deux traitements ou moins à l'acide sulfochromique, d'une période de dix minutes chacun, sont généralement suffisants pour réduire les impuretés de type organique à des valeurs inférieures à

$6 \times 10^{-4}$  Abs dans la région  $2800-3000 \text{ cm}^{-1}$  sans bande d'absorption fine et définie. Les plaques sont ensuite rincées à l'eau déionisée ultra pure (Millipore "Nanopure", Milli-Q traitée à l'UV,  $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) et deuxièmement, avec du méthanol distillé à partir de méthanol commercial (Aldrich). Les plaques Au(111)/mica sont immergées immédiatement dans les solutions appropriées pour la formation de monocouches autoassemblées.

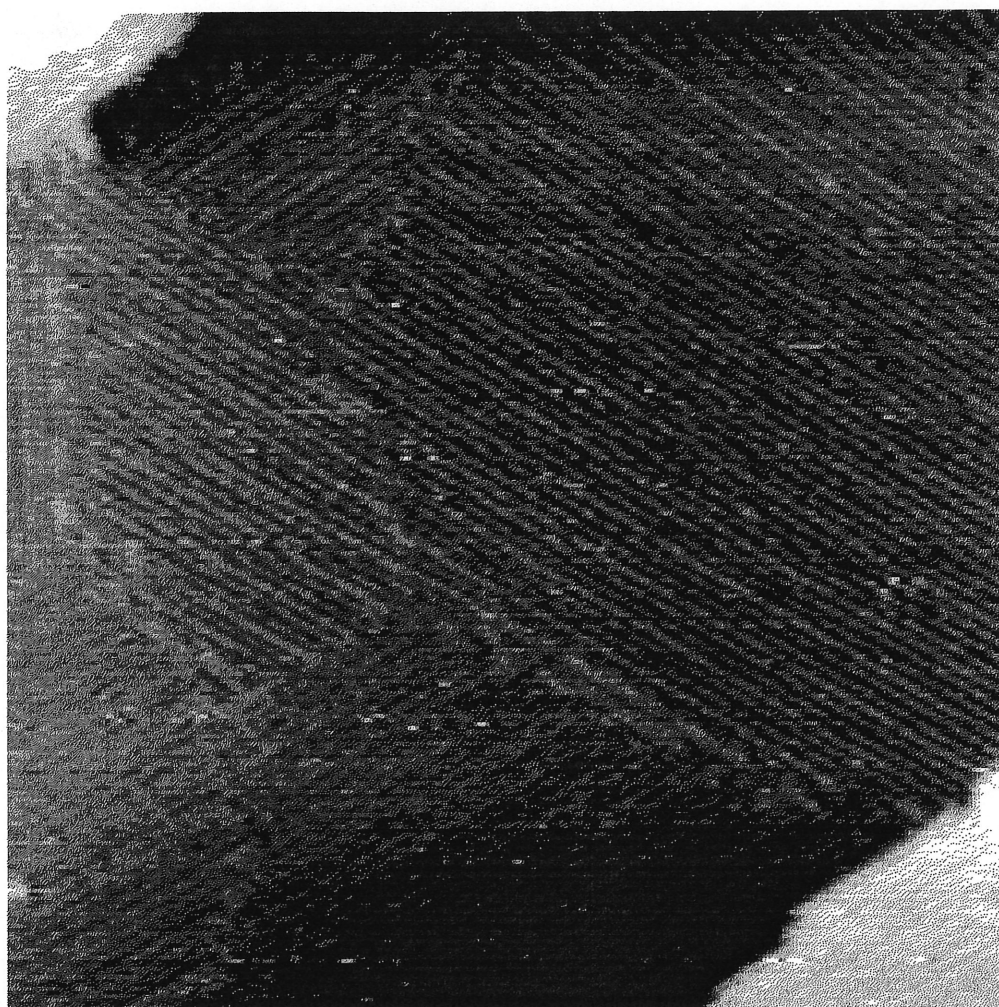
En immergeant une plaque d'or dans une solution de thiol/MeOH (conc:  $10^{-3}\text{M}$ ) pour une période de 24 à 48 heures, les molécules de thiol s'orientent de manière à former un film mince et compact. Les plaques sont ensuite rincées au méthanol, séchées à l'azote et utilisées immédiatement, sinon elles sont entreposées dans des tubes remplis d'azote pour une courte période de temps. Le phénomène d'autoassemblage spontané des monocouches de n-alkanethiols est décrit par la réaction de chimisorption suivante [35] :



L'assemblage moléculaire compact et très bien ordonné se nomme monocouche. Futamata [68] a confirmé la disparition de la bande d'absorption SH à l'aide de la spectroscopie Raman, lors de la chimisorption des molécules de para-nitrothiophénol (PNTTP) et du para-aminothiophénol (PATP) sur un substrat d'argent. Il a observé la disparition complète de la bande d'absorption relative aux elongations S-H à  $2550 \text{ cm}^{-1}$  lorsque les composés sont mis en présence du substrat métallique. L'énergie de la liaison formée S-Au(111) est d'environ  $44 \text{ kcal/mol}$  ( $\approx 2 \text{ eV}$ ) [37]. Dans les études actuelles, les bandes d'absorption infrarouges relatives aux elongations S-H n'ont jamais été observées pour toutes les monocouches utilisées (tableau 4).

La figure 11 est une image effectuée dans le laboratoire à l'aide du microscope à effet tunnel (STM) d'une monocouche de butanethiol chimisorbée sur une plaque Au(111)/mica. Les lignes parallèles représentent l'alignement des chaînes de butanethiol. La monocouche forme des

domaines qui sont bien structurés. Les changements de direction de l'alignement des chaînes sont souvent attribués à la structure de surface de l'or (111) qui peut contenir de petits niveaux légèrement plus hauts ou plus bas (illustré par la figure 10a). Toutes les monocouches sont préparées de la même manière afin d'obtenir des molécules chimisorbées qui sont bien ordonnées et dont les positions des groupements moléculaires à l'intérieur du film sont connues.



**Figure 11 : Image STM d'une monocouche de butanethiol chimisorbée sur un substrat Au(111)/mica (75 nm x 75 nm)**

## CHAPITRE 4

### TRAITEMENT DES DONNÉES

#### 4.1 Modèle mathématique

La justification de l'utilisation d'un modèle exponentiel pour les résultats de pertes d'absorption infrarouges suite à des excitations électroniques est basée sur la même loi que décrit Beer-Lambert [69] par rapport à l'absorbance.

La réduction du nombre de molécules non-endommagées,  $dN_m$ , qui se produit lorsqu'on irradie une couche de molécules à un courant et un temps donné ( $idt$ ), est mesuré par la radiation infrarouge réfléchie après absorption par les espèces absorbantes. L'équation 4.1 définit cette relation.  $\sigma$  représente la probabilité de collision inélastique d'une molécule avec un électron de charge  $e$ . L'aire des surfaces modifiées par le faisceau d'électrons est définie par  $A_e$ .

$$dN_m = -\left(\frac{\sigma}{e A_e}\right) N_m idt \quad [4.1]$$

Cette expression appliquée à chaque irradiation successive à la surface de l'échantillon peut être vue comme une division. Ainsi, pour obtenir le nombre de molécules qui sont modifiées après irradiation,  $N_m'$ , on peut faire une sommation des changements successifs à l'aide de l'intégrale de l'équation 4.2 et du nombre de molécules non-endommagées,  $N_m$ , de l'échantillon avant irradiation.



$$\int_{\ln N_m}^{\ln N_m'} d \ln N_m = \int_0^t -\frac{\sigma}{e A_e} i dt \quad [4.2]$$

L'expression intégrée conduit à l'équation 4.3 :

$$N_m' = N_m * \left[ 1 - \exp\left(\frac{\sigma}{e A_e} * i t\right) \right] \quad [4.3]$$

On peut comparer le comportement de décroissance exponentielle de nos expériences d'irradiation à la loi de Beer-Lambert. Pour l'absorption de photons, il reste de moins en moins de photons à être absorbés par les molécules en fonction de l'épaisseur de l'échantillon (que la radiation traverse). De manière analogue pour les expériences d'irradiations, il reste de moins en moins de molécules (non-endommagées) disponibles pour recevoir des modifications par les électrons puisque les premières molécules ont déjà été endommagées.

Ainsi, l'équation 4.3 peut être tout aussi applicable à nos résultats d'irradiation. Les modifications des molécules induites par les électrons peuvent être perçues et quantifiables par spectroscopie infrarouge. Dans nos expériences, le rapport  $N_m'/N_m$  est donc égal à la variation d'absorbance mesurée après irradiation donné par l'équation 4.4 (similaire à l'équation 1.1).  $I_0$  représente l'intensité par réflexion de la monocouche *avant irradiation* et  $I$ , l'intensité par réflexion la monocouche *après une irradiation* donnée.

$$\left(\frac{N_m'}{N_m}\right) = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \Delta Absorbance \quad [4.4]$$

Pour définir la limite maximale de modification possible d'un mode d'absorption particulier,  $\Delta Abs_{\infty}$ , on porte en graphique la quantité d'absorbance IR perdue ( $\Delta Absorbance$ ) en fonction de la charge appliquée (nombre de Coulomb).

Le modèle mathématique utilisé en relation à l'équation 4.3, est une décroissance exponentielle simple, telle que définie dans l'équation 4.5.

$$\Delta Absorbance = \Delta A_{\infty} * \left[ 1 - \exp\left(\frac{\sigma}{e A_e} * i t\right) \right] \quad [4.5]$$

## 4.2 Calcul de la section efficace

En utilisant le modèle exponentiel expliqué à la section 4.1, il est possible d'extraire les valeurs de sections efficaces effectives  $\sigma$ , pour un groupement moléculaire particulier. Pour chacune des expériences d'irradiation, on porte en graphique les pertes d'absorbance d'un mode particulier en fonction de la charge appliquée. Les paramètres P1 ( $\Delta A_{\infty}$ ) et P2 ont été ajustés pour établir une correspondance entre l'équation 4.5 et les données expérimentales. La valeur de la section efficace est extraite à l'aide du paramètre optimisé P2, qui est égal à  $(\sigma/e * A_e)$ . La valeur de l'aire irradiée  $A_e$  est déterminée par l'équation 4.6 :

$$A_e = \left( \frac{Abs_{tot} - Abs_{apres}}{Abs_{tot}} \right) A_{IR} \quad [4.6]$$

$Abs_{tot}$  représente la valeur en unités d'absorbance que le groupement moléculaire spécifique possède avant irradiation, et  $Abs_{apres}$ , la valeur en unités d'absorbance après la dernière irradiation. Les valeurs de  $Abs_{tot}$  et de  $Abs_{apres}$  utilisent le même spectre de référence (chemin direct) afin de déterminer la fraction modifiée. Par la suite, on combine cette fraction à celle de

la grandeur de la tache infrarouge,  $A_{IR}$  (1.98 cm<sup>2</sup>) expliquée à la section 2.2.1. L'aire irradiée  $A_e$ , est en fait une mesure physique de la grandeur du faisceau d'électrons qui frappe la surface.

Les valeurs de sections efficaces se définissent donc par l'équation 4.7 :

$$\sigma \text{ (cm}^2\text{)} = P2 \text{ (C}^{-1}\text{)} \cdot e \text{ (C)} \cdot \left( \frac{Abs_{tot} - Abs_{apres}}{Abs_{tot}} \right) \cdot A_{IR} \text{ (cm}^2\text{)} \quad [4.7]$$

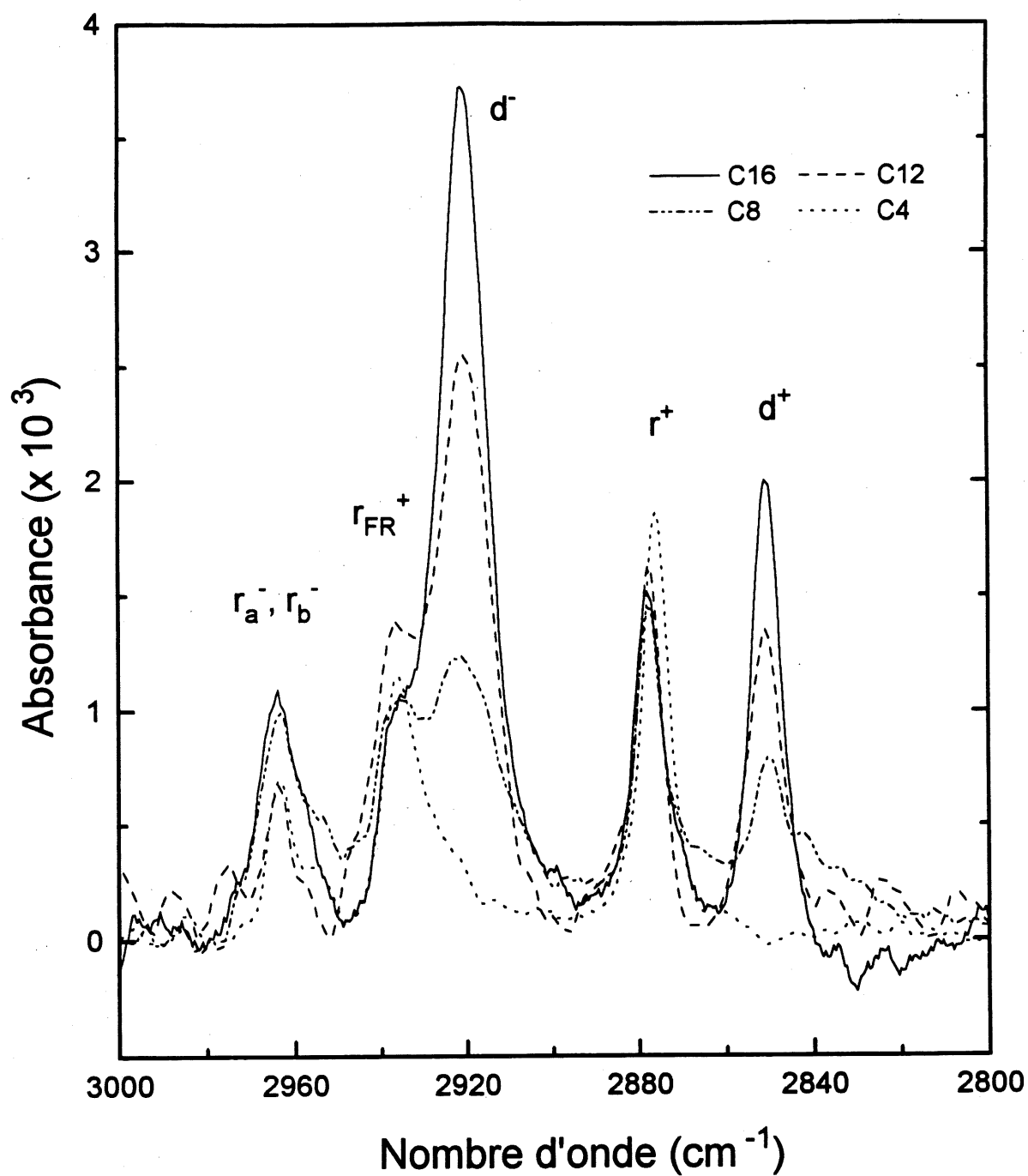
Les erreurs calculées sur les valeurs de sections efficaces effectives varient entre  $\pm 5$  à  $\pm 15\%$ . Les deux sources d'erreurs principales proviennent du calcul de l'aire irradiée qui utilise les lectures de l'absorbance des bandes d'absorption avant et après irradiation et de P2, l'erreur sur le taux de décroissance de l'équation 4.5.

## CHAPITRE 5

### RÉSULTATS ET DISCUSSION : LES ALCANETHIOLS

La figure 12 illustre les spectres infrarouges *ex-situ* des monocouches de C<sub>4</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>12</sub> et C<sub>16</sub> adsorbées sur Au(111)/mica avant irradiation (obtenus par K. Truong). On distingue cinq bandes d'absorption principales pour les modes d'élongations des C-H. En raison de l'inclinaison des chaînes d'alcanethiols, les dipôles de transition CH<sub>2 sym</sub> et des CH<sub>2 asym</sub> ne sont pas orientés de manière à être très intenses dans l'infrarouge (règle de sélection de l'infrarouge, équation 1.2) tel que démontré à la figure 2 du chapitre 1. Ces modes représentent une moyenne de l'intensité de tous les CH<sub>2</sub> à l'intérieur de la monocouche selon leurs orientations. Ainsi, l'intensité des modes CH<sub>2</sub> augmente avec la longueur de la chaîne lorsque la quantité de CH<sub>2</sub> est plus importante. Les modes CH<sub>2</sub> sont difficilement visibles ou complètement absents du spectre infrarouge pour des chaînes plus courtes telles le butanethiol illustré en figure 12. Les intensités du CH<sub>3</sub> terminal sont environ les mêmes pour tous les alcanethiols. Les détails pour l'assignation individuelle et de polarisation pour chaque bande d'absorption spécifique sont décrits dans plusieurs articles [19, 35, 36]. Cette notation est utilisée pour les attributions des modes d'élongations des C-H des alcanethiols. La tableau 5 donne l'exemple des attributions des bandes d'absorption du C<sub>12</sub>/Au/mica avant irradiation pour un spectre *in-situ*.

L'intérêt particulier pour la bande d'absorption  $r_a^+$  est dû au fait que son groupement fonctionnel CH<sub>3</sub> est situé à l'extrémité du film organique, i.e. à l'interface solide/vide. Il est ainsi possible de déterminer son emplacement précisément par rapport à l'orientation des chaînes (discuté au chapitre 3). Le lien C-CH<sub>3</sub> terminal est presque perpendiculaire à la surface Au/mica (figure 2). Il est par contre plus difficile de quantifier adéquatement la bande  $r_a^+ | r_b^-$  étant donné que celle-ci est grandement affectée par la présence de défauts structuraux à l'intérieur de la monocouche. Parikh *et al.* [36] ont démontré par modélisation spectrale qu'en l'absence de défaut de gauche, la bande  $r_a^+ | r_b^-$  possède une faible intensité pour un film



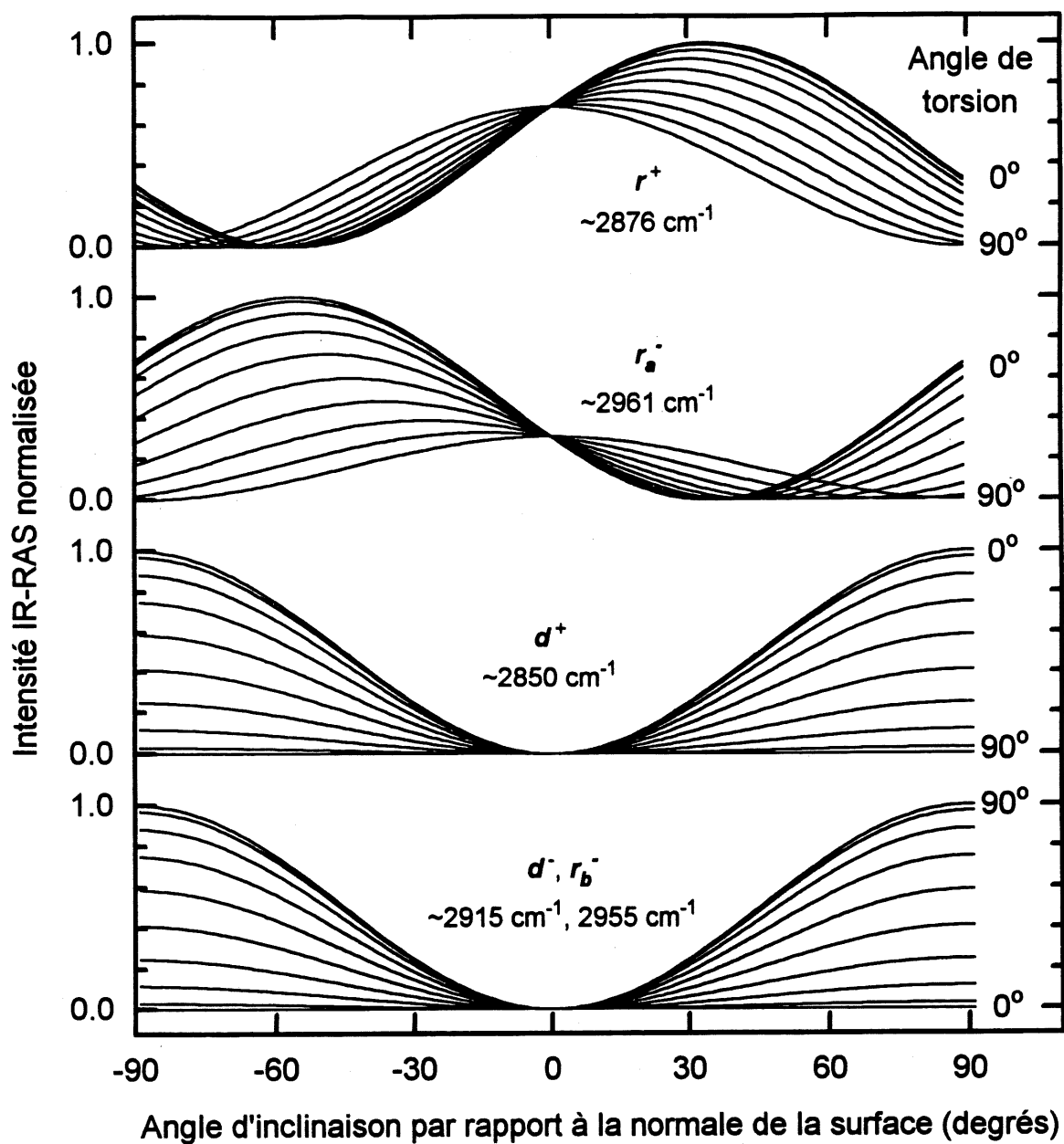
**Figure 12 :** Spectres infrarouges *ex-situ* des monocouches de C<sub>4</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>12</sub> et C<sub>16</sub> adsorbées sur Au(111)/mica avant irradiation

très bien ordonné. La plupart des études quantitatives de FTIR-RAS sont basées sur les bandes  $d^+$  et  $d^-$  en raison de leur grande intensité d'absorbance dans l'infrarouge. Comme discuté précédemment, les bandes  $d^+$  et  $d^-$  reflètent la moyenne des intensités de tous les  $\text{CH}_2$  dans une même chaîne d'alkanethiol. Les mesures effectuées à l'aide de ces bandes sont donc moins sensibles aux changements structuraux spécifiques comparé à  $r^+$  qui représente un site particulier bien défini.

**Tableau 5. Attributions des bandes d'absorption du spectre infrarouge *in-situ* de  $\text{C}_{12}$  avant irradiation, modes d'étirement des liaisons C-H**

Modes	Symboles	Énergie ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{CH}_3$ asym. en pl. et hors pl.	$r_a^-   r_b^-$	2955-2965
$\text{CH}_2$ asym. + rés FR	$d_{\text{FR}}^-$	2928
$\text{CH}_2$ asym.	$d^-$	2922
$\text{CH}_3$ sym.	$r^+$	2876
$\text{CH}_2$ sym.	$d^+$	2851

La figure 13 [35] illustre les effets des changements de l'intensité relative dans l'infrarouge pour les bandes d'absorption  $r^+$ ,  $r_a^-$ ,  $d^+$ ,  $d^-$  et  $r_b^-$  lorsqu'il y a des changements pour les angles d'inclinaison (par rapport à la normale) et de torsion de la chaîne organique. Les changements d'intensité ont été calculés par la rotation d'un vecteur (dipôle de transition) en trois dimension par sa projection sur l'axe vertical au carré pour des angles d'inclinaison et de torsion donnés. Pour un angle de torsion fixé, lorsque l'angle d'inclinaison de la chaîne (entre 40 et 20 degrés par rapport à la normale) diminue,  $d^+$ ,  $d^-$  et  $r_b^-$  diminuent tous en même temps tandis que  $r^+$  et  $r_a^-$  restent plus ou moins constants. En diminuant cet angle, les dipôles de transition des  $\text{CH}_2$  sym et des  $\text{CH}_2$  asym deviennent de plus en plus parallèles à la surface Au/mica donc, de moins en moins intenses dans l'infrarouge (règle de sélection de l'infrarouge, équation 1.2). Même en



**Figure 13 :** Changements de l'intensité relative dans l'infrarouge pour les bandes d'absorption  $r^+$ ,  $r_a^-$ ,  $d^+$ ,  $d^-$  et  $r_b^-$  en fonction des changements pour les angles d'inclinaison (par rapport à la normale) et de torsion de la chaîne organique

variant de plusieurs degrés l'angle d'inclinaison entre 20 et 40 degrés, le dipôle de transition de  $r^+$  demeure presque perpendiculaire à la surface (favorisant son intensité dans l'infrarouge) et la bande  $r_a^-$  demeure très peu intense. Pour un angle d'inclinaison donné de la chaîne (entre 20 et 40 degrés par exemple) lorsque l'angle torsion augmente, les intensités de  $d^+$  et  $r^+$  diminuent tandis que celles de  $r_a^-$ ,  $d^-$  et  $r_b^-$  augmentent ensemble. Même si cette analyse des intensités est très complexe, il est important de remarquer que toutes les bandes ne peuvent être intenses en même temps pour des angles de torsion et d'inclinaison donnés.

Les intensités des bandes d'absorption pour les spectres effectués *in-situ* sont environ 40% plus faible par rapport aux spectres *ex-situ* en raison de la référence utilisée : le faisceau direct. Étant donné que la projection du faisceau infrarouge sur une surface plane est beaucoup plus longue que la grandeur de l'échantillon utilisé, le faisceau direct est plus grand que le faisceau réfléchi utilisé pour les mesures effectuées *ex-situ*.

## 5.1 Comparaison directe des spectres infrarouges avant et après irradiation

L'excitation électronique des monocouches d'alcanethiols provoque des modifications de surface qui sont détectables par la spectroscopie infrarouge. La quantité de modifications produites est fonction de l'énergie des électrons ainsi que du nombre de Coulombs appliqué durant le bombardement. Les pertes d'absorption peuvent atteindre tout près de 100% pour le  $\text{CH}_3_{\text{sym}}$  tel que démontré à la figure 14 par les spectres infrarouges du dodécane-thiol/Au/mica ( $\text{C}_{12}$ ) avant et après irradiation à 8 eV.

Les modifications de surface induites par les électrons de basse énergie sont plus importantes pour le mode  $\text{CH}_3_{\text{sym}}$ ,  $r^+$ , que pour les modes  $\text{CH}_2$  par rapport à leur intensité initiale dans l'infrarouge. La ligne pleine de la figure 14a représente le spectre infrarouge *in-situ* de la monocouche  $\text{C}_{12}/\text{Au}/\text{mica}$  avant modification. La ligne pointillée de la figure 14a représente le spectre infrarouge *in-situ* de  $\text{C}_{12}$  (même référence) après avoir reçu une charge totale de 15.8 milliCoulombs/cm<sup>2</sup> (mC/cm<sup>2</sup>) appliquée sur la surface à une énergie de 8 eV. Tout d'abord,



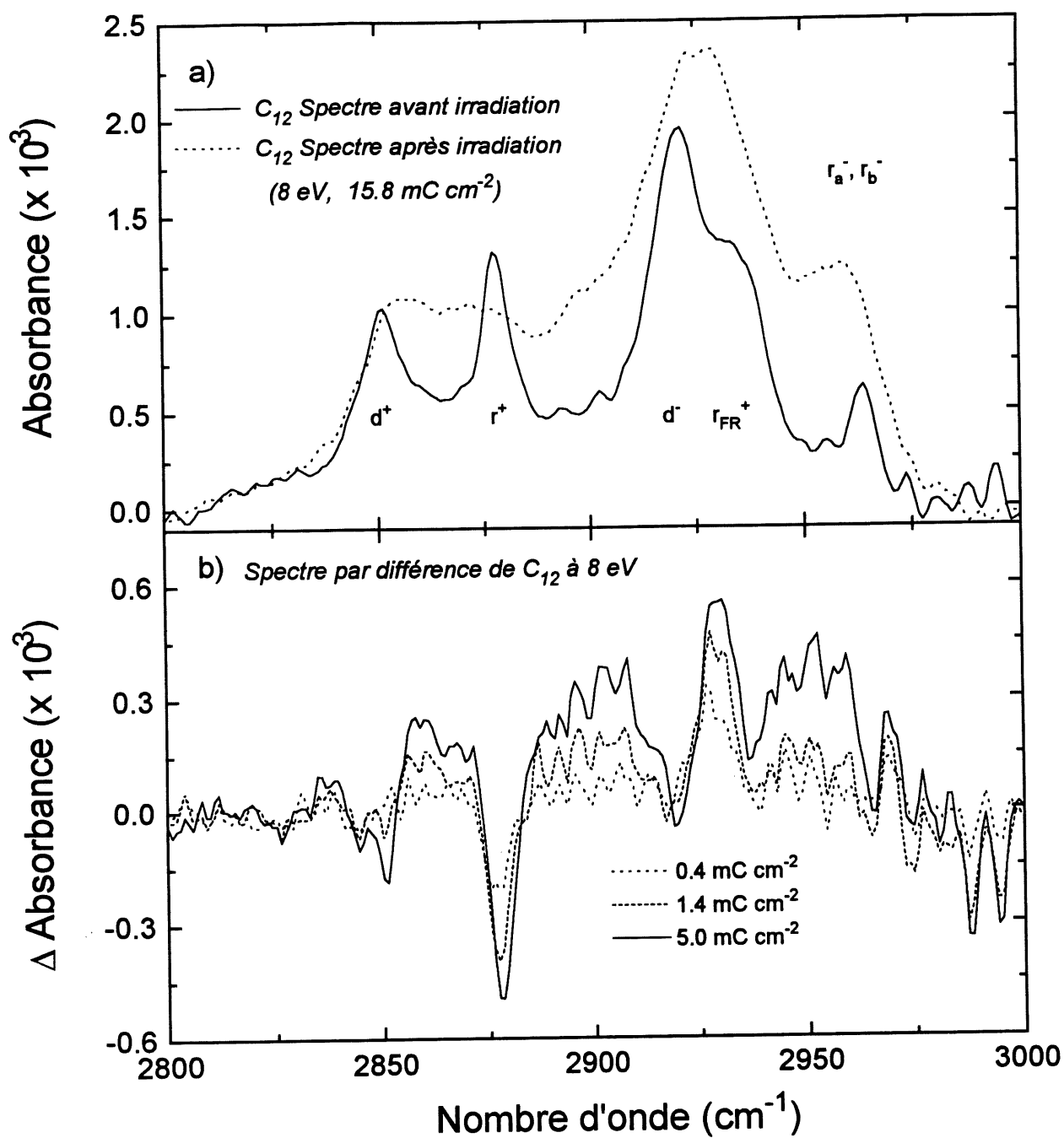
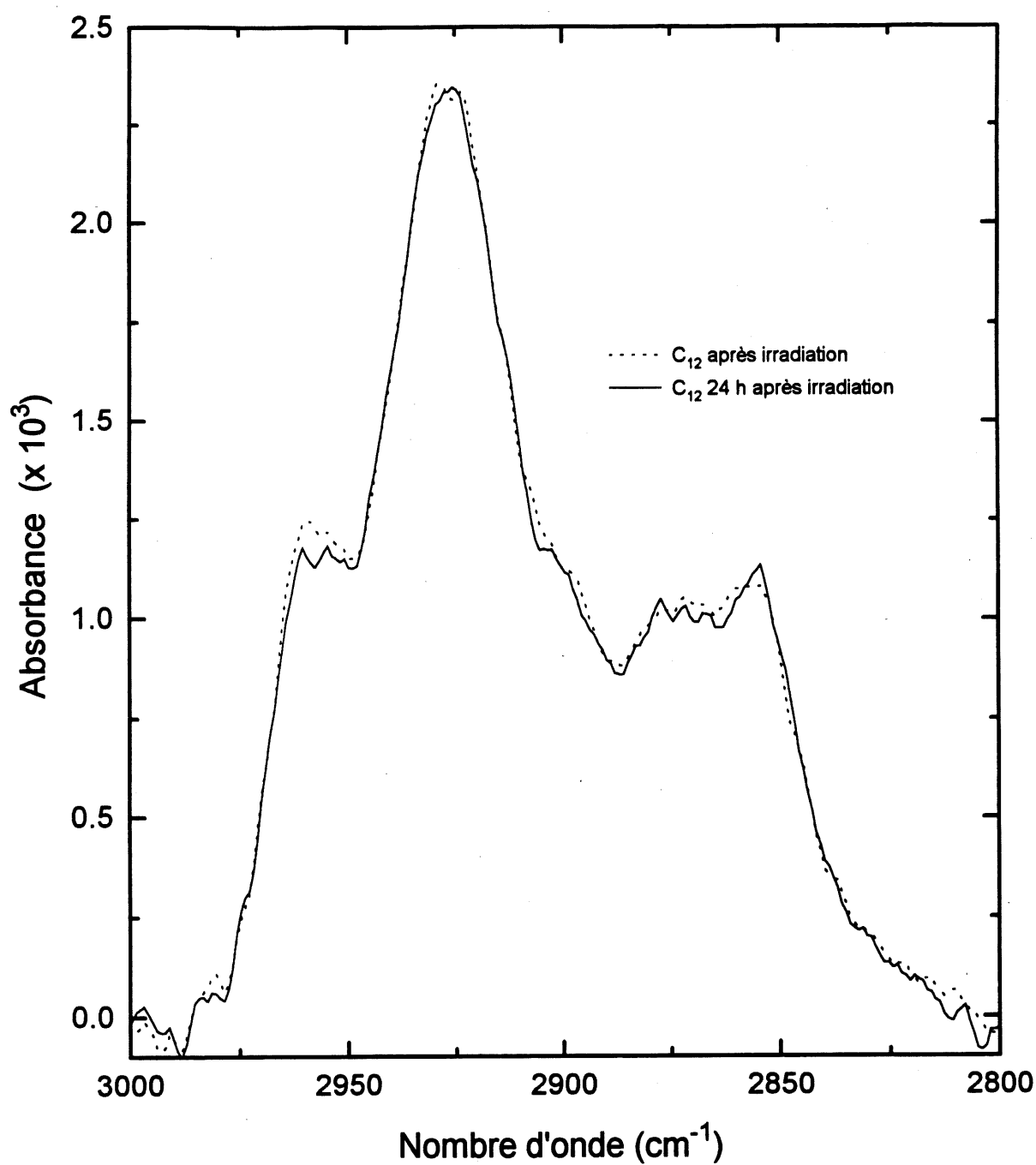


Figure 14 : a) Spectres infrarouges *in-situ* de  $C_{12}$  avant et après une irradiation à 8 eV  
 b) Spectres infrarouges *in-situ* par différence de  $C_{12}$  lors d'une irradiation à 8 eV

l'irradiation effectuée sur cette surface démontre clairement une perte complète dans l'absorption infrarouge pour le groupement  $r^+$  à  $2876\text{ cm}^{-1}$  en comparaison avec le spectre avant irradiation. Deuxième constatation, on remarque que durant toutes les irradiations, une bande très large entre  $2825$  et  $2975\text{ cm}^{-1}$  est apparue. Ceci est en fait relatif au comportement qu'adopte la monocouche lorsqu'on lui induit des défauts [36, 70]. Cet élargissement est observé dans tous les spectres effectués pour les alcanethiols. Troisièmement, aucune modification n'a été observée sur d'autres régions du spectre (autre que  $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ ), autant pour cette expérience que pour toutes les autres effectuées sur les différents alcanethiols irradiés à diverses énergies.

Plusieurs tests ont été effectués pour vérifier si les résultats obtenus ne sont pas masqués par différents processus reliés à des problèmes d'appareillage. Tout d'abord, la première démarche est de s'assurer de la propreté du système ultravide en vérifiant la stabilité des spectres avant impact électronique. Les échantillons sont donc insérés environ 12 heures avant d'effectuer les expériences. Durant cette période, aucune évolution des spectres infrarouges n'a été détectée. Aucun changement dans les intensités des bandes d'absorption n'a été observé. Ceci démontre que la pression partielle de la référence ne cause aucun changement dans les spectres infrarouges. De plus, aucune nouvelle bande associée à des contaminants spécifiques n'est apparue. Des tests similaires ont été effectués pour déterminer si il y avait évolution des spectres après irradiation. La figure 15 illustre un spectre infrarouge *in-situ* après irradiation et un autre spectre infrarouge *in-situ* 24 heures après irradiation. Les deux spectres sont presque identiques démontrant la grande stabilité de la monocouche irradiée même après 24 heures.

De plus, des tests ont aussi été effectués pour vérifier si les photons provenant du filament qui chauffe lors de l'utilisation du canon peuvent atteindre la surface. De récentes études ont démontré que lorsque des films organiques sont chauffés à des températures excédant  $300\text{ K}$ , les positions et les largeurs des bandes  $d^+$  et  $d^-$  augmentent grandement [70]. Pour plusieurs heures, le canon a fonctionné à une énergie de  $15\text{ eV}$  avec une émission de courant élevé mais tout en gardant la troisième lentille électrostatique fermée afin d'empêcher les électrons



**Figure 15 :** Comparaison des spectres infrarouges *in-situ* de C<sub>12</sub> suite à l'irradiation à 8 eV et 24 heures après la même irradiation

d'atteindre la surface de l'échantillon. Le spectre infrarouge effectué suite à cette expérience ne dévoile aucun changement par rapport au spectre effectué avant l'expérience. Ceci démontre que la radiation optique provenant du canon à électrons est négligeable et n'affecte pas les données.

La dernière démarche effectuée est de vérifier si les monocouches irradiées peuvent se recombinaison avec du solvant. Après irradiation, les échantillons sont retirés du système ultravide, ils sont mis en contact avec du méthanol et ensuite séchés à l'azote avant d'être réintroduits dans le système ultravide de nouveau. Les résultats des spectres infrarouges *in situ* ont démontré aucun changement dans les emplacements et les intensités des bandes d'absorption. De plus, aucune nouvelle bande n'est apparue. Ainsi, les différents tests effectués ont démontré que les résultats d'excitations électroniques des alcanethiols obtenus sont stables à l'intérieur de l'appareil. Les pertes des bandes infrarouges observées  $r^+$ ,  $d^+$  et  $d^-$  sont donc uniquement dues aux électrons de basse énergie appliqués sur la surface des monocouches.

Afin de pouvoir quantifier ces pertes d'absorption infrarouge des bandes  $r^+$ ,  $d^+$  et  $d^-$ , on utilise le spectre *in-situ* de la monocouche non-irradiée à titre de référence. Tel qu'expliqué à la section 2.2.1, des bandes négatives et positives apparaissent et sont associées à des pertes ou des gains de bandes d'absorption suite à l'irradiation. Les changements en absorbance ne peuvent être mesurés par rapport à  $\Delta Abs = 0$ . Étant donné que la large bande positive (associée aux défauts induits dans le film) couvre toutes les régions des bandes d'absorption à analyser, les changements en absorbance  $\Delta Abs$  ont été mesurés par rapport à la structure de base de la large bande (tel un "background" positif).

La figure 14b illustre les spectres infrarouges *in-situ* de  $C_{12}$  lors de l'irradiation à 8 eV pour différentes charges appliquées en surface. Il est intéressant de voir que les trois spectres infrarouges démontrent des modifications progressives suite à l'augmentation de la charge appliquée. La perte de la bande  $r^+$  se situe à  $2876.0 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$  (position identique avant irradiation) et que la largeur maximale à mi-hauteur est conservée ( $7 \text{ cm}^{-1}$ ). Ceci indique que le

CH<sub>3</sub> terminal est affecté uniformément par le faisceau d'électrons en raison de l'uniformité probable du film organique C<sub>12</sub>. Les bandes d'absorption du C<sub>12</sub> identifiées au tableau 2 démontrent que le film est plutôt dans un état solide [35]. On remarque aussi l'apparition de la bande très large entre 2825 et 2975 cm<sup>-1</sup> (discuté précédemment).

Deux possibilités sont à envisager pour expliquer les pertes de r<sup>+</sup> : 1) la déshydrogénation du groupement méthyle terminal (ou la perte entière du méthyle due au bris du lien C-C) et/ou 2) la réorientation du méthyle terminal devenant parallèle à la surface. Pour que cette dernière option soit possible, il doit y avoir un changement dramatique dans la direction du lien C-C terminal (figure 13), entre autres par l'introduction d'une quantité importante de défauts pour la conformation de gauche à l'interface film/vide ou par une augmentation très importante de l'angle formé entre la normale de la surface et des molécules (angle d'inclinaison des chaînes). En considérant une monocouche bien compacte avant irradiation, augmenter l'angle entre les molécules et la normale de la surface est défavorable compte tenu que cela diminuerait les interactions inter-chaînes à l'intérieur de leur rayon de van der Waals.

Les modifications des bandes d<sup>+</sup> et d<sup>-</sup> sont plus faciles à analyser sur la figure 14b que sur la figure 14a. On distingue à travers la large bande positive des pics négatifs attribués aux bandes d<sup>+</sup> (2851 cm<sup>-1</sup>) et d<sup>-</sup> (2922 cm<sup>-1</sup>). Tout comme r<sup>+</sup>, les modifications des bandes d<sup>+</sup> et d<sup>-</sup> augmentent en fonction de la charge appliquée. En dépit de leurs grandes intensités initiales dans l'infrarouge, ces bandes sont beaucoup moins affectées par l'excitation électronique que la bande r<sup>+</sup> à 8 eV. Par exemple à la figure 13b, pour une charge totale appliquée de 9.8 mC, on obtient une perte d'environ 95% pour r<sup>+</sup> et des pertes d'absorption d'environ 25-30 % pour d<sup>+</sup> et d<sup>-</sup> chacune. Les ratios de modifications des CH<sub>2</sub> vs les CH<sub>3</sub> sont approximativement constants pour toutes les expériences effectuées pour C<sub>12</sub> à différentes énergies des électrons et les pertes de d<sup>+</sup> et d<sup>-</sup> s'effectuent toujours au même rythme.

Puisque que les bandes d<sup>+</sup> et d<sup>-</sup> diminuent ensemble (par exemple pour C<sub>12</sub>) de manière équivalente en fonction de la charge appliquée, on estime que l'angle de torsion de la chaîne

n'a pas subi d'importantes déviations suite aux bombardements de basse énergie. Ainsi, la réduction simultanée des deux bandes d'absorption des  $\text{CH}_2$  peut être due à 1) la déshydrogénation des groupements méthylènes à l'intérieur de la chaîne et/ou 2) en diminuant l'angle d'inclinaison de la chaîne par rapport à la normale. La possibilité que la bande  $r^+$  diminue durant l'irradiation due à la réorientation est éliminée tout de suite pour les raisons suivantes : lorsqu'on diminue l'angle d'inclinaison de la chaîne, le dipôle de transition du  $\text{CH}_{3\text{sym}}$  ( $r^+$ ) devient plus perpendiculaire par rapport à la surface et de ce fait même, on augmente l'intensité du signal infrarouge de  $r^+$  (tel qu'illustré à la figure 13). Ce qui est totalement en contradiction avec les pertes observées du  $r^+$  expérimentalement pour les alcanethiols. De plus, il est fort peu probable qu'une monocouche, ne subissant aucun dommage suite à une irradiation, adopte un angle d'inclinaison plus faible étant donné que cette situation causerait une diminution de la densité du film et une réduction des interactions attractives interchaînes de van der Waals.

## 5.2 Procédés induits par les électrons qui causent les pertes d'absorbance infrarouge des C-H

Pour comprendre les raisons fondamentales qui causent les pertes spécifiques d'absorbance des C-H dans les spectres infrarouges, quatre types de réactions induites par excitation électronique peuvent être à l'origine de ces pertes. Ces réactions sont détaillées dans le tableau 6 (la possibilité de formation de radicaux sera discutée spécifiquement à la section 5.4.2). La conservation de charge n'est pas illustrée dans ce tableau en raison de l'incertitude de la position de l'électron à la fin du procédé. La stabilité des spectres infrarouges après irradiation illustrée à la figure 15 suggère que seulement des quantités négligeables de fragments sont piégés à l'intérieur du film à 300 K.

Généralement, plusieurs voies réactionnelles peuvent être empruntées durant les expériences d'irradiation. À l'aide des données expérimentales, il est possible d'éliminer certaines des

**Tableau 6. Procédés induits par excitations électroniques susceptibles d'être responsables de la perte optique d'absorbante des C-H de C<sub>12</sub>**

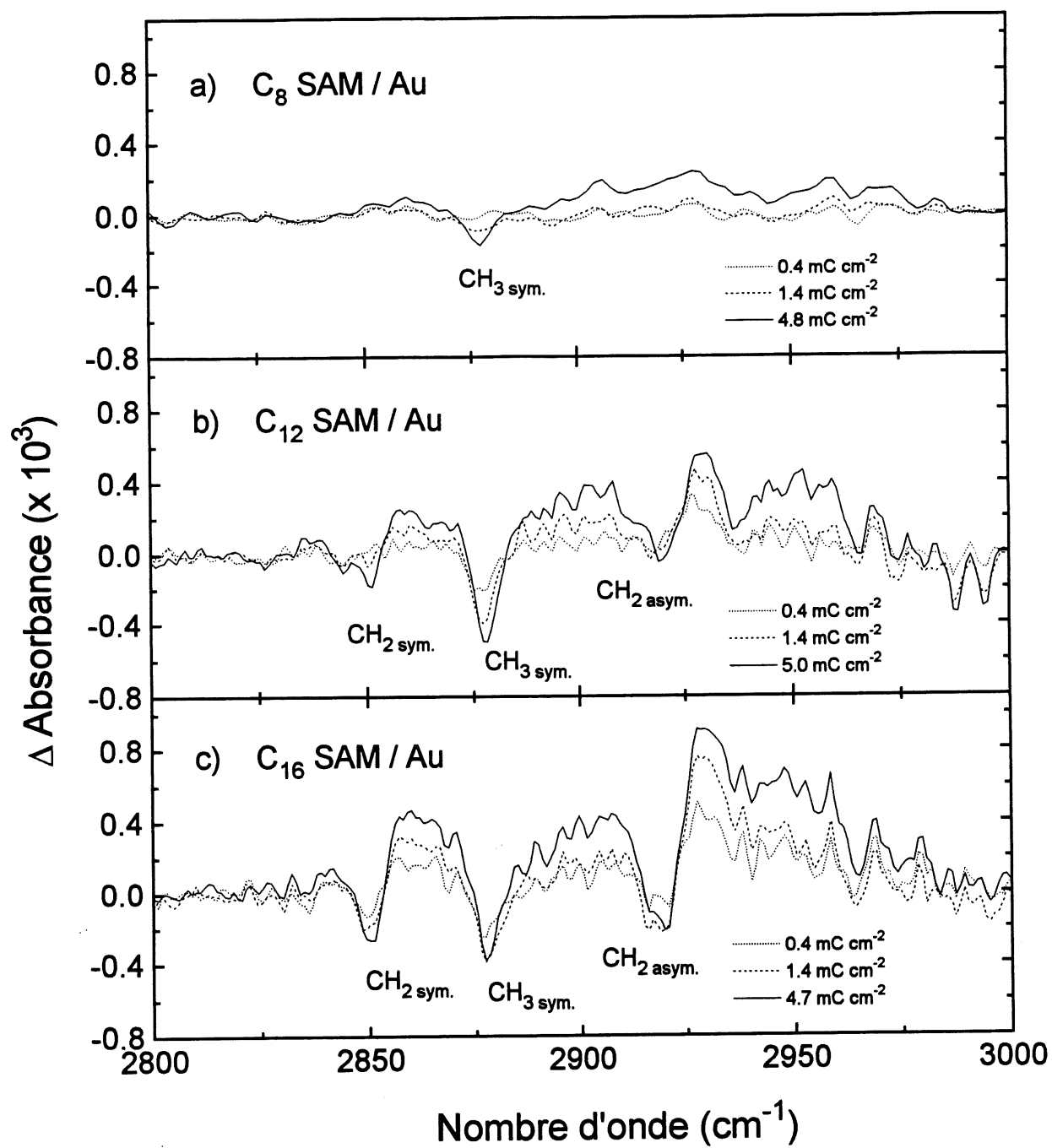
Type de procédés	Réactions correspondantes
1) Désorption en chaîne	$\text{Au-S-(CH}_2\text{)}_{11}\text{CH}_3 + e^- \rightarrow \text{Au} + \text{S-(CH}_2\text{)}_{11}\text{CH}_3$
2) Rupture de chaîne	$\text{Au-S-(CH}_2\text{)}_{11}\text{CH}_3 + e^- \rightarrow \text{Au-S-(CH}_2\text{)}_n + (\text{CH}_2)_{11-n}\text{CH}_3 ; n=0-11$
3) Déshydrogénation du méthyle ou du méthylène	$\text{Au-S-(CH}_2\text{)}_{11}\text{CH}_3 + e^- \rightarrow \text{Au-S-(CH}_2\text{)}_{11}\text{CH}_2 + \text{H}$ $\text{Au-S-(CH}_2\text{)}_{11}\text{CH}_3 + e^- \rightarrow \text{Au-S-(CH}_2\text{)}_n\text{CH(CH}_2\text{)}_{10-n}\text{CH}_3 + \text{H} ;$ $n=0-10$
4) Déshydrogénation suivi d'une extraction de H <sub>2</sub>	$\text{Au-S-(CH}_2\text{)}_{11}\text{CH}_3 + e^- \rightarrow \text{Au-S-(CH}_2\text{)}_n\text{CH(CH}_2\text{)}_{10-n}\text{CH}_3 + \text{H} ;$ $n=0-10$ $\text{Au-S-(CH}_2\text{)}_{11}\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{Au-S-(CH}_2\text{)}_{11}\text{CH}_2 + \text{H}_2$

possibilités habituellement présentes. Considérons d'abord le processus #1, la désorption de chaîne. Une désorption thermique s'effectue sur le lien le plus faible lorsqu'on considère une interaction primaire des électrons incidents comme étant une source de chaleur pour le substrat et la couche organique. Ce comportement de réaction unimoléculaire thermique a été observé par Li *et al.* [71] lors de l'enlèvement de monocouches d'alcanethiol sur des surfaces d'or induit par laser. Bain *et al.* et Delamarche *et al.* ont aussi vérifié ce phénomène de désorption thermique pour des monocouches d'alcanethiol chimisorbées sur des surfaces d'or (dans des solvants d'hexadécane). Les résultats suggèrent la perte de la monocouche *complète* d'alcanethiol à une température de 342 K [17] et à 400K dans l'air [72]. Pour les alcanethiols, la liaison la plus faible est la liaison thiol-Au(111) qui a été calculée à 44 kcal/mol par Sellers *et al.* (~2 eV) [37]. Les liaisons C-H et C-C sont beaucoup plus fortes, de l'ordre de 3.5 à 4.0 eV. Si la réaction thermique se produit, alors toute la chaîne de thiol désorbe. De cette

manière, toutes les bandes d'absorption infrarouge des groupements  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  doivent diminuer à un même rythme. Mais tel n'est pas le cas pour toutes les expériences effectuées (plus d'une cinquantaine) sur les alcanethiols. Par exemple, pour  $\text{C}_{12}$ , le taux de perte d'absorption infrarouge pour les bandes  $\text{d}^+$  et  $\text{d}^-$  représente à peine 30 % du taux de perte pour  $\text{r}^+$  (discuté section 5.1).

L'observation des rythmes non-uniformes pour les pertes des bandes  $\text{d}^+$  et  $\text{r}^+$  n'est pas limitée à  $\text{C}_{12}$ . La figure 16(abc) donne une comparaison des monocouches de  $\text{C}_8$  (16a),  $\text{C}_{12}$  (16b),  $\text{C}_{16}$  (15c) irradiées à 8eV et démontre clairement que les groupements  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  diminuent de manière indépendante. Pour  $\text{C}_8$ , aucune modification des groupements  $\text{CH}_2$  n'est apparente et seule la perte de  $\text{r}^+$  est ostensible. Seulement à partir de  $\text{C}_{12}$ , les diminutions des  $\text{CH}_2$  sont apparentes. Pour  $\text{C}_{12}$ , les pertes de  $\text{r}^+$ ,  $\text{d}^+$  et  $\text{d}^-$  sont visibles.  $\text{C}_{16}$  démontre un comportement similaire à  $\text{C}_{12}$ . Par contre, les modifications de surface de  $\text{C}_{16}$  sont induites beaucoup plus rapidement que pour  $\text{C}_{12}$  pour une même charge appliquée. Les résultats de  $\text{C}_4$  ne sont pas annexés à cette figure car aucune diminution pertinente ( $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$ ) n'a été détectée. Il est tout à fait évident que le processus #1 de désorption de chaîne est éliminé puisque les rythmes des pertes pour les bandes  $\text{d}^+$  et  $\text{r}^+$  ne sont pas uniformes. Même si la désorption de chaîne se produit, il est peu probable que des fragments restent prisonniers à l'intérieur de la monocouche ou forment une bicouche (fragments physisorbés sur la monocouche) pour les raisons suivantes : 1) les fragments physisorbés ne sont pas stables car ils possèdent une tension de vapeur plus élevée que la pression du système ultravide; 2) la stabilité des spectres infrarouges après 24 heures (figure 15). La proximité du métal semble influencer grandement les résultats obtenus. Plus la molécule s'éloigne du métal et plus les modifications induites par les électrons sont considérables et s'effectuent plus rapidement. Ainsi, un processus autre qu'un processus thermique doit être considéré pour comprendre le comportement des procédés induits par excitations électroniques qui sont responsables de la perte optique des C-H pour les alcanethiols.





**Figure 16 :** Spectres infrarouges *in-situ* par différence de lors d'une irradiation à 8 eV  
a) monocouche de  $\text{C}_8$  b) monocouche de  $\text{C}_{12}$  c) monocouche de  $\text{C}_{16}$

Considérons maintenant le processus #2, des ruptures de chaînes qui se produisent de manière aléatoire sur les liens C-C à l'intérieur de la monocouche. Par exemple, une chaîne de  $C_8$  contient 6 possibilités de rupture entre les  $CH_2$  et 1 possibilité entre  $CH_2$  et  $CH_3$ . Par contre, peu importe où s'effectuent les coupures de liaisons, dans tous les cas, le  $CH_3$  part aussi car il est situé à l'extrémité de la chaîne (interface film/vide). Pour les  $CH_2$ , assumons que les bris de liens C-C s'effectuent sur un site différent pour chacune des chaînes (par exemple pour 7 chaînes). La quantité de  $CH_2$  qui part en raison des coupures est la même que la quantité de  $CH_2$  qui demeure dans les sections de chaînes qui sont toujours chimisorbées à la surface (c'est-à-dire la moitié). De cette façon, le ratio pour les pertes infrarouges  $d^+$  :  $r^+$  doit être de 1:2 par rapport aux intensités initiales; soit une perte de 50% de  $d^+$  par rapport à une perte de 100% pour  $r^+$ . Le ratio calculé à l'aide de l'analyse du  $C_{12}$  irradié à 8eV (figure 14b) est pourtant inférieur à ce ratio statistique. Ceci démontre clairement que le processus #2, avec des ruptures aléatoires dans la chaîne, est moins probable dans le cas de  $C_{12}$ . Par contre, il faut aussi considérer la possibilité suivante : si des ruptures aléatoires sur les liens C-C à l'intérieur de la monocouche se produisent, les fragments peuvent migrer à l'intérieur de la couche sans sortir et ainsi produisent des défauts dans la monocouche.

Le processus #3 prédit des ruptures des liens C-H distribuées sur toute la chaîne. Selon ce modèle, si les ruptures s'effectuent de façon uniforme alors le ratio pour les pertes  $d^+$  :  $r^+$  doit être alors de 1:1. Ce ratio est observé *seulement* pour les expériences effectuées sur  $C_{16}$  où les valeurs de sections efficaces effectives sont semblables pour  $d^+$  et  $r^+$  (expliqué à la section 5.3.4). La réaction #4 doit aussi démontrer un même comportement quand la probabilité de l'extraction de l'hydrogène est indépendante du site d'abstraction.

Au moins deux réactions (#2 et #3) peuvent se produire durant le processus d'excitation électronique de basse énergie, soit les bris des liens C-C ou C-H de manière statistique. Il est clair qu'une distribution statistique des bris surévalue les résultats obtenus pour  $C_{12}$ . Si on tient compte du fait que le butanethiol ne subit aucune modification en raison de sa proximité par rapport au métal, on peut donc supposer que tous les sites situés dans une région de 6 à 7 Å

par rapport au métal ne sont pas affectés par les électrons. Ainsi, la réaction #2 peut être valable si on suppose que la rupture des liens C-C est localisée de préférence sur le 3°-5° groupement CH<sub>2</sub> plus loin à partir du métal. La réaction #3 peut être tout aussi acceptable dans le cas où on suppose que les liens C-H de chaque 3-4 méthylènes possèdent la même probabilité d'être brisé que celle du groupement terminal méthyle. La réaction #4 a plutôt tendance à sous-estimer la provenance préférentielle du site endommagé lors du processus de dissociation.

Il est évident que les modifications induites par les électrons dans les sites moléculaires ne sont pas distribuées de manière aléatoire et uniforme à l'intérieur de la monocouche de C<sub>12</sub> (car tous les CH<sub>2</sub> sont équivalents dans la monocouche) car les données expérimentales démontrent que les dommages causés par les électrons de basse énergie semblent être plus abondants pour le méthyle terminal qui est situé à l'interface film/vide. Ces dommages sont observés par des diminutions importantes des bandes d'absorption infrarouge associées aux vibrations du mode CH<sub>3</sub> <sub>sym.</sub> Lors de l'irradiation d'une monocouche de C<sub>18</sub> à 2 keV, Seshadri *et al.* [38] ont observé des modifications induites par les électrons. Ils ont employé des méthodes d'analyse complémentaires (telles XPS et AES) pour déterminer la composition du film après irradiation. Ils ont démontré que la voie de décomposition à 2 keV est principalement la déshydrogénation. La déshydrogénation est aussi observée comme étant le processus prédominant pour la radiolyse à haute énergie des alcanes [39] et pour les études d'impacts électroniques à basse énergie effectuées sur les alcanethiols [6] dont le produit principal observé est H<sub>2</sub>.

En résumé, les résultats ont démontré clairement que la bande r<sup>+</sup> est plus sensible aux dommages induits par les électrons que les bandes d<sup>±</sup> pour les alcanethiols. Il est évident que les modifications ne s'effectuent pas de manière aléatoire, elles sont localisées préférentiellement à l'interface film/vide. Les ratios de modifications des bandes r<sup>+</sup> et d<sup>±</sup> ne correspondent pas aux ratios prévus lors d'un processus thermique, et ni lors d'un processus de rupture de chaîne (rupture du lien C-C aux sites aléatoires), qui sont par conséquent éliminés. La déshydrogénation, telle que confirmé par les auteurs précédents [6, 38, 39], serait la voie

réactionnelle principale lors du processus de dissociation pour les alcanes et les alcanethiols. Ainsi, les principaux procédés induits par les électrons qui causent les pertes d'absorbance infrarouge des C-H des alcanethiols pour les expériences de ce mémoire procèdent aussi par la déshydrogénation.

### 5.3 Sections efficaces effectives de dissociations des alcanethiols

Après avoir discuté de la susceptibilité de la bande  $r^+$  à être plus sensible aux dommages induits par les électrons que les bandes  $d^+$  pour  $C_{12}$ , il faut maintenant considérer le comportement de ces bandes en fonction de l'irradiation graduelle de la surface. Tout d'abord, il faut mentionner que les modifications produites sur les surfaces par les électrons ne dépendent pas de l'intensité du courant mais plutôt de la charge appliquée, c'est à dire du courant appliqué pendant un temps donné. Les valeurs de sections efficaces déterminées sont indépendantes du courant. Les expériences se déroulent sur une très longue échelle de temps et les spectres infraouges sont très stables pour plusieurs heures entre les irradiations. Dans nos expériences, puisqu'aucune modification (qui n'est pas fonction du courant ni de la durée de l'expérience) entre les irradiations n'est survenue, il n'est donc pas possible d'avoir de l'information sur la cinétique des réactions.

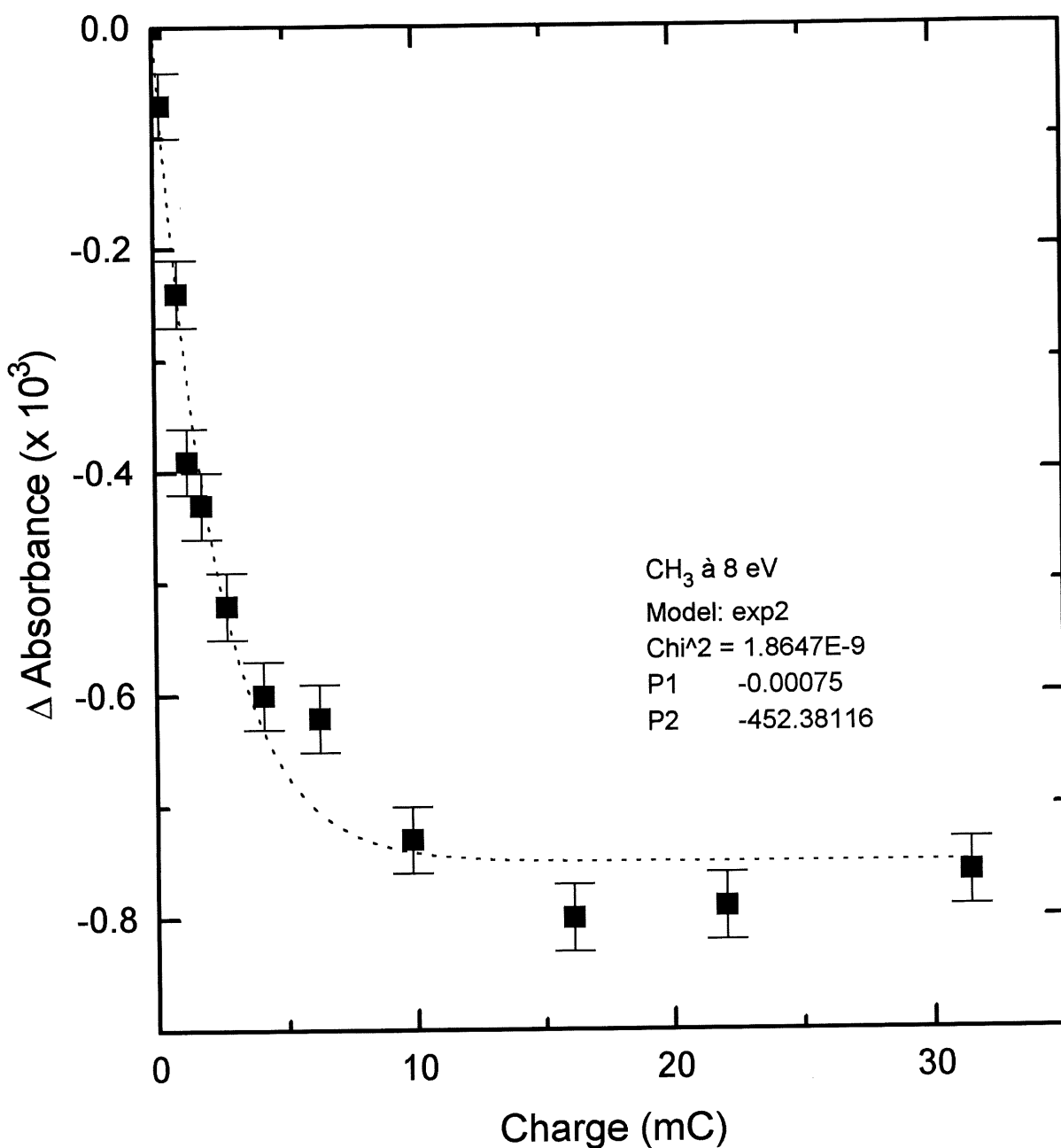
Les seuils (en énergie) des maximums observés pour les alcanethiols peuvent être identifiés sur la figure 3, comme étant l'énergie minimale nécessaire, à partir de l'état fondamental, pour atteindre l'état excité sur la courbe de dissociation, c'est à dire l'extrémité droite de la zone d'excitation permise selon Franck-Condon. L'énergie d'excitation nécessaire à partir de l'état fondamental, au centre de la bande permise selon Franck-Condon (où la fonction d'onde est maximale) pour atteindre la courbe de dissociation représente le sommet du maximum résonant de dissociation.

#### 5.3.1 Dodécanethiol ( $C_{12}$ )

L'interprétation des résultats débute avec la bande  $r^+$  de la monocouche  $C_{12}$  lors d'une irradiation à 8 eV. La figure 16b donne les pertes d'absorbance de  $r^+$  en fonction de la charge cumulative appliquée. Les données expérimentales sont illustrées par les carrés. Les résultats obtenus s'ajustent très bien ("fit") à la fonction de saturation de décroissance exponentielle simple (équation 4.5) définie par la ligne pointillée. Cette figure démontre que le modèle mathématique (détaillé au chapitre 4) est tout à fait cohérent pour le type de données produites.

Les valeurs  $(\sigma / e A_e)$  et  $\Delta A_\infty$  sont déterminées par l'équation 4.5.  $\sigma$  est la section efficace en  $\text{cm}^2$ ,  $e$  représente la charge de l'électron et  $A_e$  est l'aire irradiée par le faisceau d'électrons. La valeur de  $(\sigma / e A_e)$  est donnée sous forme d'un paramètre unique, P2, qui est le taux de décroissance de l'exponentielle. Ce paramètre est le plus important, c'est une mesure de probabilité de déformation qui est reliée à la section efficace,  $\sigma$ . Plus la décroissance exponentielle est rapide, plus P2 sera négatif et plus la valeur de section efficace effective sera grande.  $\Delta A_\infty$  (ou P1) indique la quantité limite de modifications pouvant se produire sur un mode en particulier lorsque la charge appliquée (le courant  $i$  x le temps  $t$ ) est infinie.  $\Delta A_\infty$  représente donc la perte maximale d'un mode (en unités d'absorbance) atteinte lors d'une irradiation. L'avantage d'utiliser ce modèle mathématique, c'est qu'il n'est pas nécessaire d'irradier indéfiniment. Les premiers points sont très importants puisqu'ils déterminent le taux de décroissance de la courbe exponentielle, P2. Les erreurs sur les points expérimentaux (pertes d'absorption infrarouge) sont principalement dues à la limite de détection du système infrarouge ( $\pm 3 \times 10^{-5}$  Abs) lors de la quantification des pertes infrarouges en fonction de la charge appliquée à la surface.

La figure 17 démontre un comportement exponentiel dont la saturation débute vers  $7.5 \times 10^{-4}$  Abs pour une charge totale d'environ  $5 \text{ mC/cm}^2$ . Après  $15 \text{ mC/cm}^2$ , l'élimination de la bande  $r^+$  est complète. Ces données expérimentales de  $C_{12}$  à 8 eV ainsi que toutes les autres données relatives à l'irradiation des alcanethiols ( $r^+$ ,  $d^+$  et  $d^-$ ) s'ajustent très bien à la fonction de

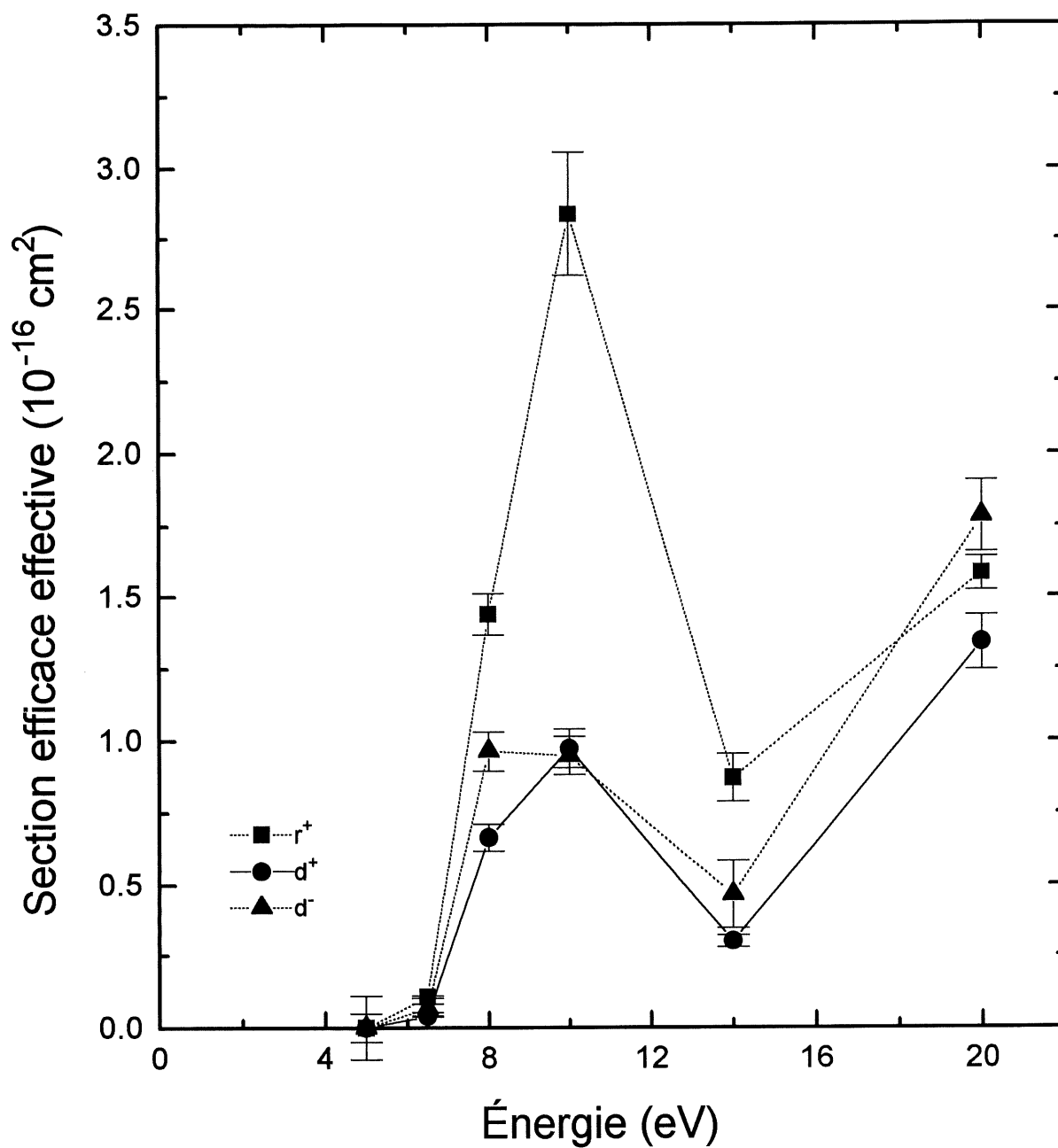


**Figure 17 :** Évolution de la bande  $r^+$  de la monocouche de  $C_{12}$  en fonction de la charge appliquée lors d'une irradiation à 8 eV (les barres d'erreurs sont dues à la limite de détection infrarouge pour la quantification des pertes IR en fonction d'une charge appliquée)

saturation de croissance exponentielle simple définie par l'équation 4.5. Généralement, lorsque plusieurs processus contribuent à l'élimination d'un mode particulier, la modélisation ("fit") des données expérimentales ne s'effectuent pas aussi fidèlement par rapport à un simple modèle. De ce fait, on renforce l'idée que la perte de  $r^+$  est attribuable principalement à la déshydrogénation du groupement méthyle et non à la déméthylation ou à la rupture du lien C-C.

La section efficace  $\sigma$  peut être considérée comme une probabilité d'un processus simple et unique ou une série de processus. Aucune preuve n'a été apportée jusqu'à maintenant pour affirmer qu'il n'y a qu'un seul processus qui contribue à la diminution de  $r^+$  dans l'infrarouge. Les valeurs de sections efficaces sont donc considérées comme des sections efficaces "effectives" de la réaction de dissociation du lien C-H à l'intérieur du  $\text{CH}_3$  terminal telles une perte infrarouge du mode vibrationnel  $r^+$ . Les valeurs de sections efficaces effectives sont calculées à partir de l'équation 4.7. La figure 18 donne les valeurs de sections efficaces effectives du  $r^+$ ,  $d^+$  et  $d^-$  du  $\text{C}_{12}$  en fonction de l'énergie des électrons de 5 à 20 eV. Pour  $r^+$ , on observe un maximum des valeurs de sections efficaces effectives  $\sigma$  qui débute à 6.5 eV avec une valeur de  $(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$  suivie d'un minimum à  $(14 \pm 0.5) \text{ eV}$  où  $\sigma = (8.7 \pm 0.8) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ . Le sommet de ce maximum est situé à  $(10 \pm 0.5) \text{ eV}$  avec une valeur calculée de  $(2.8 \pm 0.2) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ . La largeur maximale observée (entre 8 et 14 eV) à demi-hauteur de ce pic est d'environ  $(3.5 \pm 0.5) \text{ eV}$ . À  $(20 \pm 0.5) \text{ eV}$ ,  $\sigma$  augmente de nouveau mais légèrement. Les valeurs de sections efficaces effectives pour les bandes  $d^+$  et  $d^-$  sont beaucoup moins spécifiques que les valeurs pour  $r^+$ . Les pertes infrarouges  $d^+$  et  $d^-$  représentent une moyenne des comportements des  $\text{CH}_2$  tandis que  $r^+$  ne représente qu'un seul groupement moléculaire, le  $\text{CH}_3$  terminal. Les résultats des sections efficaces effectives des bandes  $d^+$  et  $d^-$  démontrent un comportement similaire aux résultats obtenus pour  $r^+$  mais avec des valeurs plus faibles.

Tel que décrit précédemment, les bandes  $d^+$  et  $d^-$  sont moins affectées par le faisceau d'électrons que la bande  $r^+$ . Les seuils des sections efficaces effectives débutent à  $(6.5 \pm 0.5) \text{ eV}$  avec des valeurs de  $(3.9 \pm 0.3) \times 10^{-18} \text{ cm}^2$  pour  $d^+$  et de  $(6.8 \pm 0.2) \times 10^{-18} \text{ cm}^2$  pour  $d^-$  et



**Figure 18 :** Sections efficaces effectives de dissociations de  $r^+$ ,  $d^+$  et  $d^-$  pour  $C_{12}$  en fonction de l'énergie des électrons (les lignes servent simplement à relier les points expérimentaux)



se terminent à  $(14 \pm 0.5)$  eV avec des valeurs de  $(3.0 \pm 0.2) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$  pour  $d^+$  et de  $(5 \pm 1) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$  pour  $d^-$ . La largeur maximale du pic à mi-hauteur (entre 8 et 14) eV est d'environ  $(4 \pm 1)$  eV. Malgré la faible quantité d'essais effectués sur l'octanethiol, la même tendance que  $C_{12}$  et  $C_{16}$  est observé pour le sommet du maximum à 10 eV et pour la valeur de FWHM. Le sommet du maximum à  $(10 \pm 0.5)$  eV possède une valeur de  $(9.7 \pm 0.7) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$  pour  $d^+$  et  $(9.5 \pm 0.7) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$  pour  $d^-$ . Les valeurs obtenues de  $\sigma$  pour les bandes  $d^+$  et  $d^-$  sont environ les mêmes pour toutes les énergies. La présence d'un même maximum à  $(10 \pm 0.5)$  eV pour les sections efficaces effectives de  $r^+$ ,  $d^+$  et  $d^-$  suggère que le même processus de déshydrogénation qui crée les pertes en infrarouges est emprunté pour les  $\text{CH}_2$  et les  $\text{CH}_3$ .

### 5.3.2 Butanethiol ( $C_4$ )

Les spectres infrarouges *in-situ* du  $C_4$  sont plus difficiles à obtenir. Les spectres de butanethiol avant irradiation n'ont pas bien été caractérisés et ont démontré qu'il y a un peu de contaminants. Le  $C_4$  est beaucoup plus sensible à la contamination que les monocouches plus longues. Puisque les molécules de la monocouche de  $C_4$  sont plus courtes, les interactions interchaînes sont plus faibles. Ainsi, l'insertion de contaminants est plus facile par rapport à une monocouche dont les molécules sont plus longues (ex.:  $C_{16}$ ) où les interactions interchaînes sont plus élevées. Les expériences d'irradiation ont quand même été effectuées à quelques reprises pour une énergie de  $(10 \pm 0.5)$  eV et n'ont démontré aucune modification apparente pour les modes  $\text{CH}_3_{\text{sym}} (r^+)$ ,  $\text{CH}_2_{\text{sym}} (d^+)$  et  $\text{CH}_2_{\text{asym}} (d^-)$ .

### 5.3.3 Octanethiol ( $C_8$ )

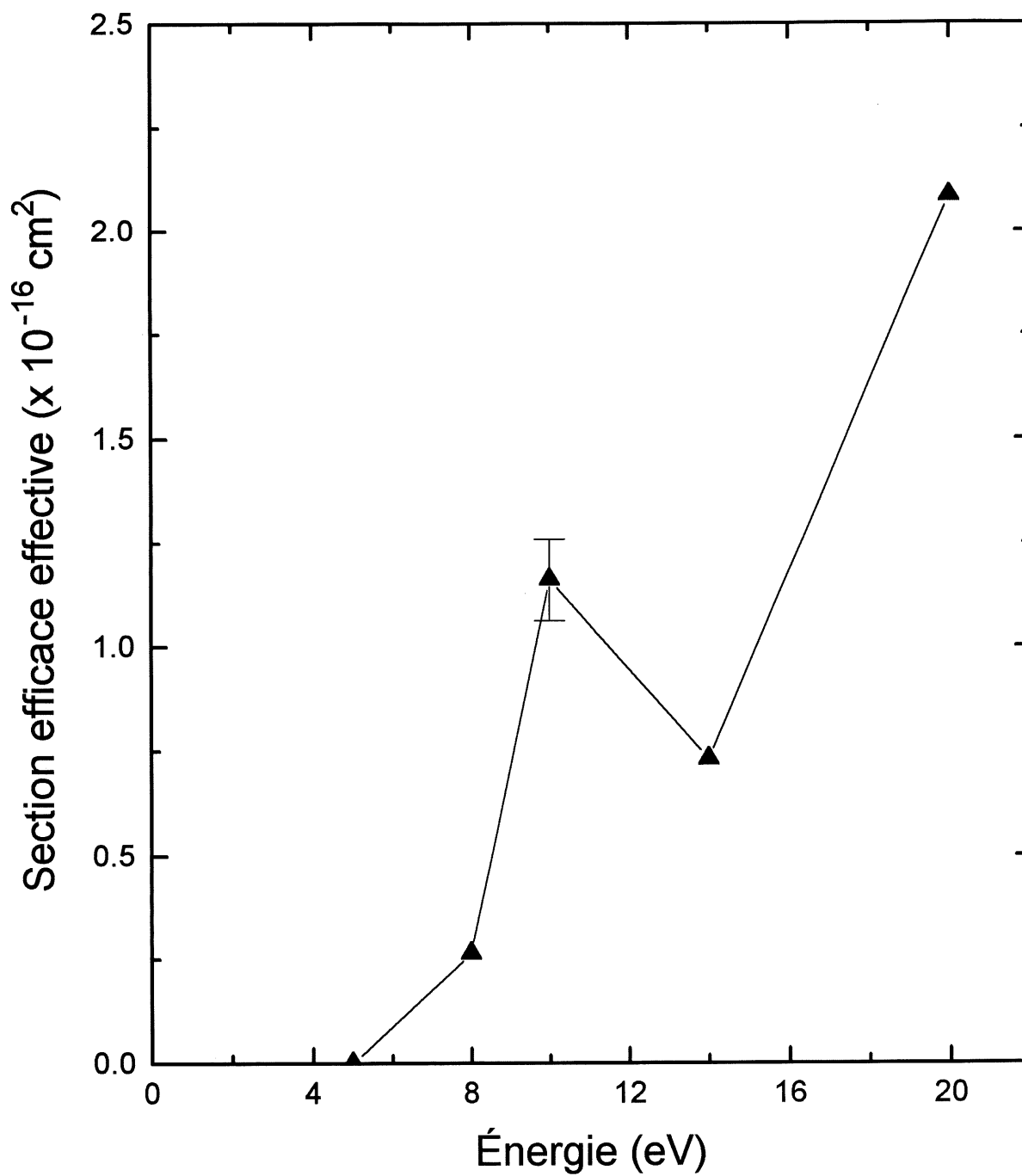
La figure 16a donne un exemple des dommages causés sur une monocouche d'octanethiol à 8 eV. Les seuls dommages observés sont attribués à la bande  $r^+$ . Aucune modification des bandes  $d^+$  ou  $d^-$  n'est apparue et ce, pour toutes les expériences effectuées à diverses énergies pour le  $C_8$ . Le traitement des données est effectué de la même manière que pour  $C_{12}$  afin de calculer les

valeurs de sections efficaces effectives de  $r^+$  en fonction de l'énergie incidente. La figure 19 donne les valeurs des sections efficaces effectives calculées du  $r^+$ . Un maximum est observé entre  $(8 \text{ et } 14 \pm 0.5) \text{ eV}$  avec un sommet à  $(10 \pm 0.5) \text{ eV}$  (tout comme  $C_{12}$ ) et avec une valeur de  $(1.2 \pm 0.1) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ . Le seuil des sections efficaces effectives débute à  $8 \text{ eV}$  avec une valeur de  $(2.6 \pm 0.4) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$  et se termine à  $14 \text{ eV}$  avec une valeur de  $(7.3 \pm 0.5) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ . En raison du petit nombre d'essais effectués en fonction de l'énergie des électrons, la largeur maximale observée à mi-hauteur du pic, environ  $(3-4 \pm 0.5) \text{ eV}$ , est très difficile à estimer. À  $20 \text{ eV}$ ,  $\sigma$  est environ deux fois supérieure avec une valeur de  $2.09 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ . En aucun cas, les modes d'absorption des  $\text{CH}_2$  ( $d^+$  et  $d^-$ ) n'ont été modifiés par le faisceau d'électrons.

#### 5.3.4 Hexadécane-thiol ( $C_{16}$ )

Les modifications de surface ont été beaucoup plus faciles à quantifier pour le  $C_{16}$  que pour tous les autres alcanethiols pour la raison suivante : pour une même charge totale livrée à la surface, les modifications s'effectuent beaucoup plus rapidement que sur les autres monocouches plus courtes. Il y a donc moins d'incertitude sur l'évaluation des pertes d'absorbance pour un mode spécifique. Les valeurs de sections efficaces calculées à l'aide du modèle mathématique (chapitre 4) des bandes  $r^+$ ,  $d^+$  et  $d^-$  sont plus élevées. Les données expérimentales s'ajustent encore très bien ("fit") à la fonction de saturation de décroissance exponentielle simple de l'équation 4.5.

La figure 20 donne les valeurs des sections efficaces effectives de  $r^+$  de  $C_{16}$  en fonction de l'énergie des électrons. Un maximum apparaît entre  $7 \text{ et } 12 \text{ eV}$ . Les modifications débutent à  $(7 \pm 0.5) \text{ eV}$  avec une valeur de section efficace effective du  $r^+$  de  $(1.4 \pm 0.1) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  et se terminent à  $(12 \pm 0.5) \text{ eV}$  avec  $(3.2 \pm 0.2) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ . Le sommet de ce maximum se situe à  $(10 \pm 0.5) \text{ eV}$  avec une valeur de  $(5.3 \pm 0.4) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ . La valeur de FWHM est d'environ  $(4 \pm 0.5) \text{ eV}$ . Contrairement à tous les autres alcanethiols, les valeurs de sections efficaces



**Figure 19 :** Sections efficaces effectives de dissociations de  $r^+$  pour  $C_8$  en fonction de l'énergie des électrons

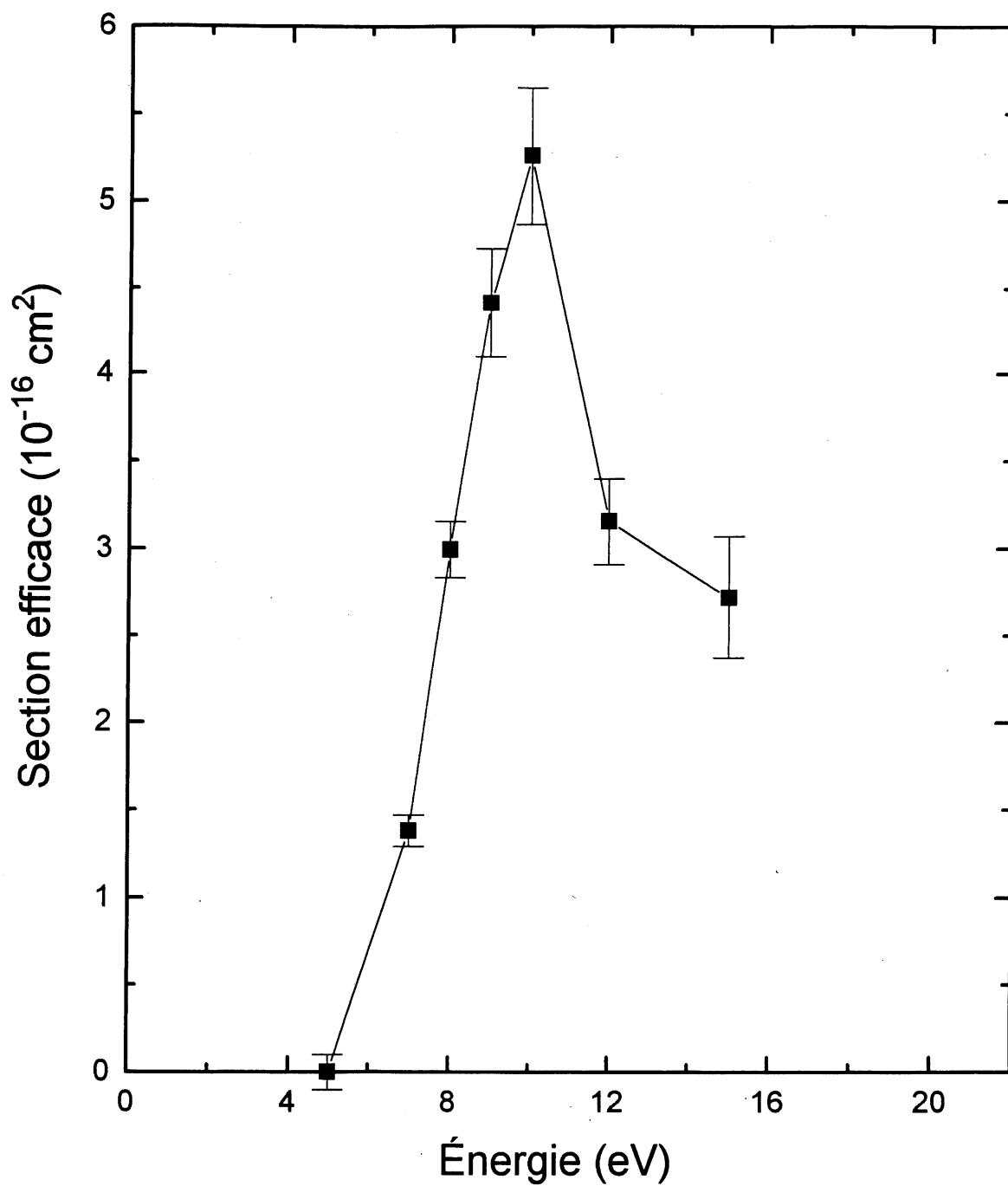
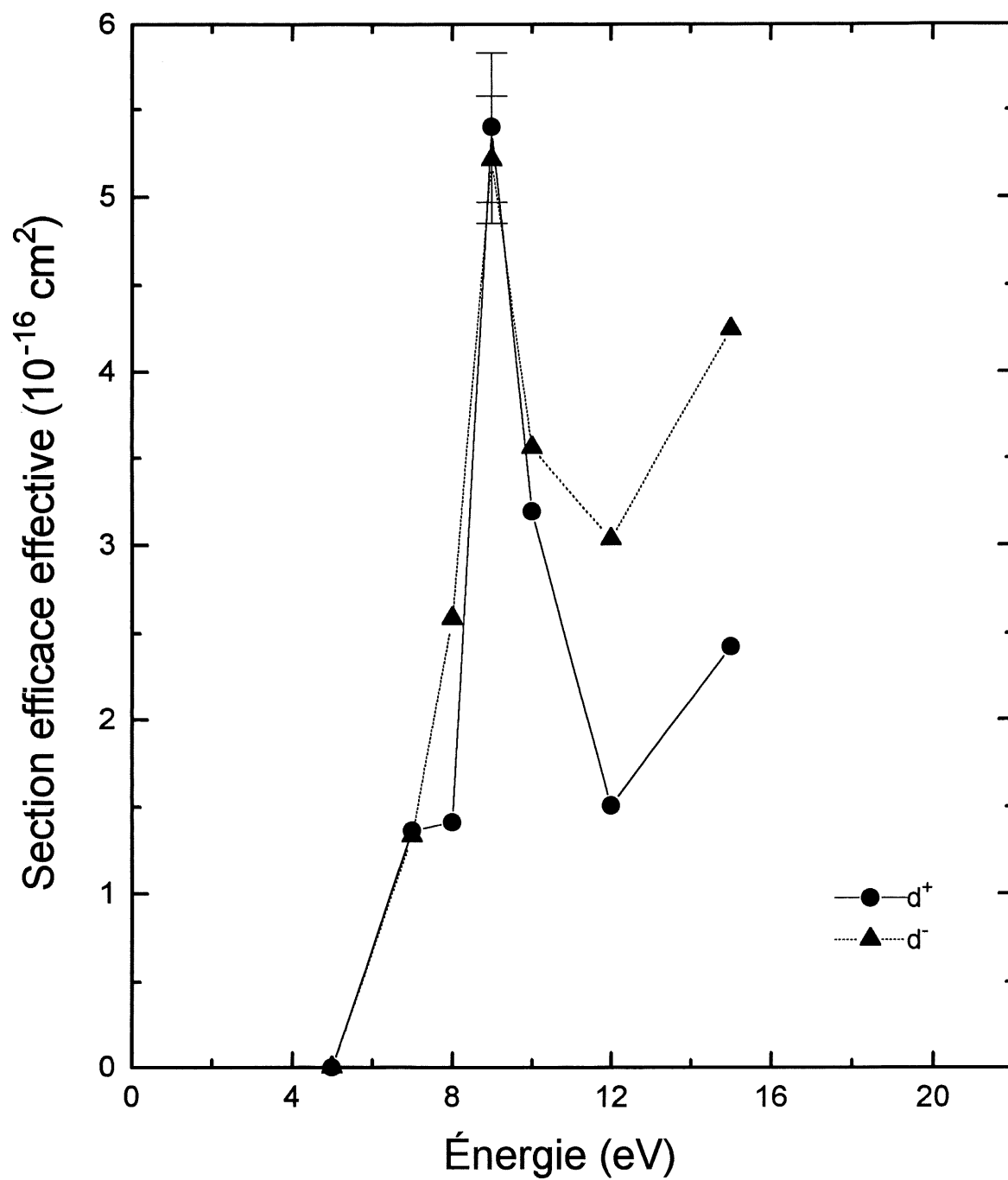


Figure 20 : Sections efficaces effectives de dissociations de  $r^+$  pour  $C_{16}$  en fonction de l'énergie des électrons

effectives pour  $d^+$  et  $d^-$  sont du même ordre de grandeur que celles pour  $r^+$ . Les résultats de  $d^+$  et  $d^-$  sont donnés à la figure 21. Les résultats démontrent le même maximum (identiques à  $r^+$ ). Par contre, le sommet du maximum est situé plutôt à  $(9 \pm 0.5)$  eV avec une valeur de  $(5.4 \pm 0.4) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  pour  $d^+$  et de  $(5.2 \pm 0.4) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  pour  $d^-$ . Les modifications commencent à  $(7 \pm 0.5)$  eV avec des valeurs de sections efficaces effectives du  $d^+$  de  $(1.4 \pm 0.1) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  et de  $(1.1 \pm 0.3) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  pour  $d^-$ . Elles diminuent jusqu'à  $(12 \pm 0.5)$  eV avec une valeur de  $(1.5 \pm 0.1) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  pour  $d^+$  et de  $(3.0 \pm 0.2) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  pour  $d^-$ . Les deux bandes  $d^+$  et  $d^-$  adoptent entre elles un comportement similaire tout à fait semblable pour  $C_{12}$ . Pour toutes les expériences effectuées avec  $C_{16}$ , on dénote que le faisceau d'électrons semble affecter les bandes  $r^+$ ,  $d^+$  et  $d^-$  à un taux similaire. Par contre, les résultats obtenus pour  $d^+$  et  $d^-$  contiennent beaucoup plus d'incertitude que les résultats de  $r^+$  en raison de la grande difficulté à quantifier les pertes à travers la large bande positive.

La figure 22 illustre les valeurs de sections efficaces effectives de  $r^+$  du  $C_{16}$  pour un plus grand domaine d'énergie des électrons. Un deuxième maximum est présent à environ  $(33 \pm 0.5)$  eV avec une valeur de section efficace effective de  $(3.93 \pm 0.5) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ , et à  $(75 \pm 0.5)$  eV les valeurs chutent de nouveau. La figure 22b donne les valeurs de  $d^\pm$  du  $C_{16}$ . Un même maximum des sections efficaces effectives pour  $d^\pm$  est observé entre  $(30 \text{ et } 33 \pm 0.5)$  eV de  $(1.8 \text{ à } 2.7 \pm 0.4) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ . Les bandes  $d^\pm$  semblent avoir un autre maximum à  $(15 \pm 0.5)$  eV avec des valeurs de  $(2.4 \pm 0.2) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  pour  $d^+$  et de  $(3.4 \pm 0.5) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  pour  $d^-$ . Par contre, ce maximum ne semble que légèrement présent pour  $r^+$  à la figure 23a.

Tout récemment, Aquino *et al.* [5] ont aussi observé deux maximums lors d'excitation résonante du groupement  $\text{CH}_{3\text{asym}}$  pour la monocouche  $(\text{CH}_3)_3\text{In}$  chimisorbée sur du GaAs(100). Ils ont utilisé la spectroscopie de perte d'électrons à haute résolution d'énergie. Ils ont mesuré l'intensité des pertes d'électrons reliées à l'étirement des C-H du  $\text{CH}_{3\text{asym}}$  ( $2950 \text{ cm}^{-1}$ ) en fonction de l'énergie incidente des électrons qui bombardent la surface de la monocouche. Le premier maximum obtenu est situé entre 8 et 12 eV avec un sommet dont l'intensité



**Figure 21 :** Sections efficaces effectives de  $d^+$  et  $d^-$  pour  $C_{16}$  en fonction de l'énergie des électrons

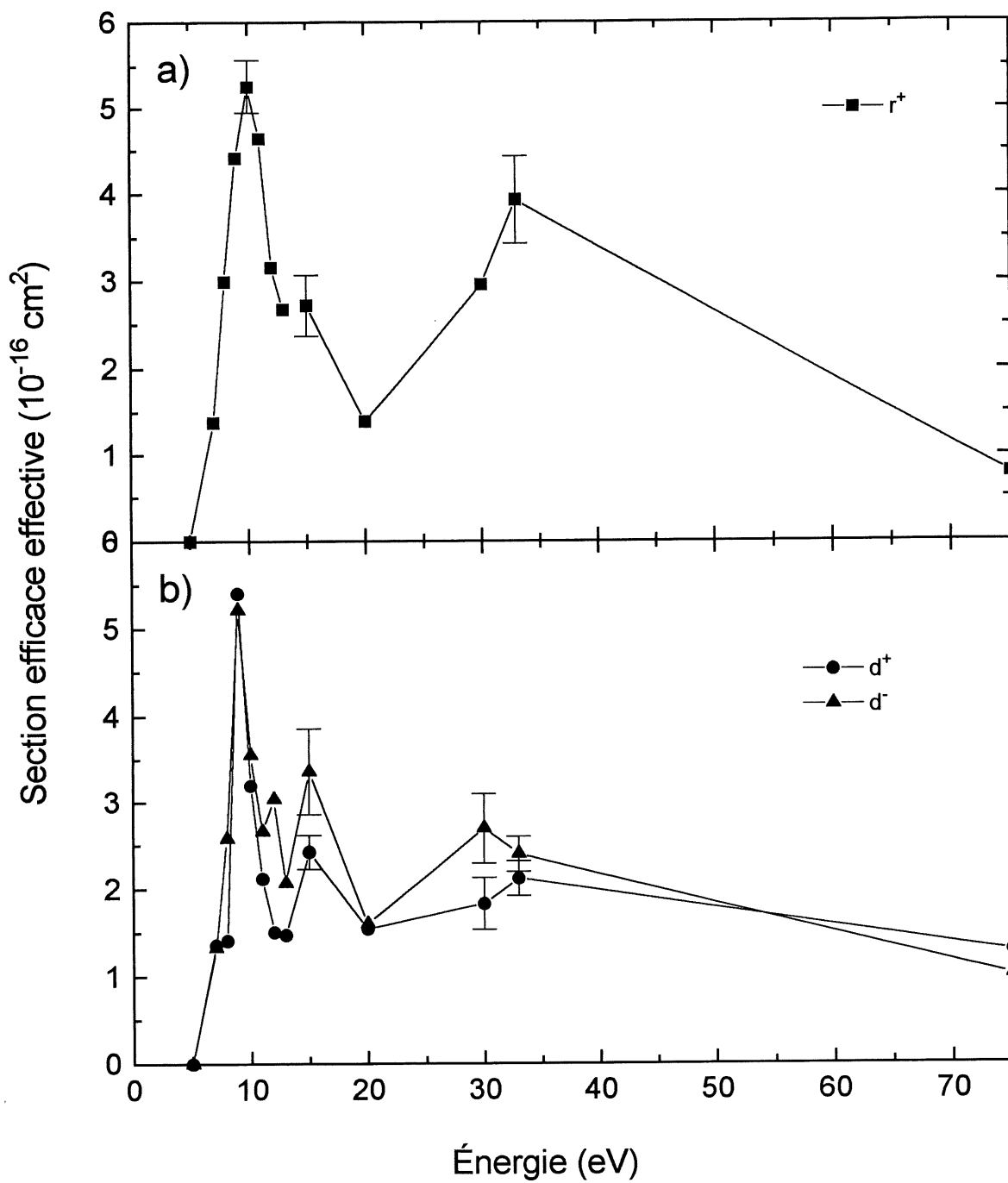


Figure 22 : a) Sections efficaces effectives de  $r^+$  du  $C_{16}$  (0-75 eV)

b) Sections efficaces effectives de  $d^+$  du  $C_{16}$  (0-75 eV)

maximale se situe à 10 eV. La largeur maximale de ce pic à la mi-hauteur est d'environ 2.5 eV. Le deuxième maximum est plus large et est situé tout près de 20 eV. Les autres valeurs obtenues diminuent à plus haute énergie (jusqu'à 50 eV). Les résultats obtenus ressemblent étrangement à ceux obtenus dans ce mémoire. Le groupe de Seshadri *et al.* [38] a aussi démontré dernièrement qu'il est possible d'introduire des dommages à l'intérieur de monocouches d'alcanethiols par un faisceau d'électrons à très haute énergie. Entre autres, ils ont effectué des irradiations de film de C<sub>18</sub> et à 2 keV avec une charge d'environ 2000  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . À l'aide de la spectroscopie infrarouge, ils ont caractérisé les bandes d<sup>+</sup> et d<sup>-</sup> et ont mesuré des diminutions dans leur absorbance d'environ 40% ainsi que des déplacements de quelques  $\text{cm}^{-1}$  à plus haute énergie. L'introduction de défauts dans la couche provoque souvent l'élargissement des bandes d'absorption infrarouge ou le déplacement des bandes vers de plus hautes fréquences [70]. Ceci indique que la monocouche est dans un environnement moins bien ordonné (état moins cristallin). Sans toutefois pouvoir quantifier adéquatement la bande d'absorption du CH<sub>3</sub><sub>sym</sub>, ils ont aussi observé sa diminution partielle. Aucune mesure en fonction de la charge appliquée n'a été effectuée par la spectroscopie infrarouge et aucune valeur de section efficace n'a pu être extraite.

Afin de vérifier la reproductibilité des résultats, l'irradiation du C<sub>16</sub> à 10 eV a été sélectionnée pour les raisons suivantes : 1) les modifications de surface sont induites plus fortement à 10 eV (sommet du maximum détecté à la figure 20); ainsi il y a moins d'incertitudes pour la quantification des données; 2) cette expérience correspond à la plus courte irradiation de toute la série d'alcanethiols. Pour tous les tests effectués on a utilisé des monocouches fraîchement préparées (maximum de 24 heures). Les essais ont été distribués sur une grande échelle de temps (quatre mois). Les résultats obtenus ont démontré une très bonne reproductibilité (écart type inférieur à 10%). La moyenne des essais donne  $5.4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  avec un écart type de  $0.4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ . D'autres essais ont été effectués avec des monocouches dont l'âge variait entre 24 h et 4 mois. Les résultats des valeurs de sections efficaces effectives ne sont pas reproductibles pour des monocouches préparées depuis plus de deux semaines (les monocouches/Au/mica sont entreposées dans des tubes remplis d'azote à température ambiante). Parfois des études



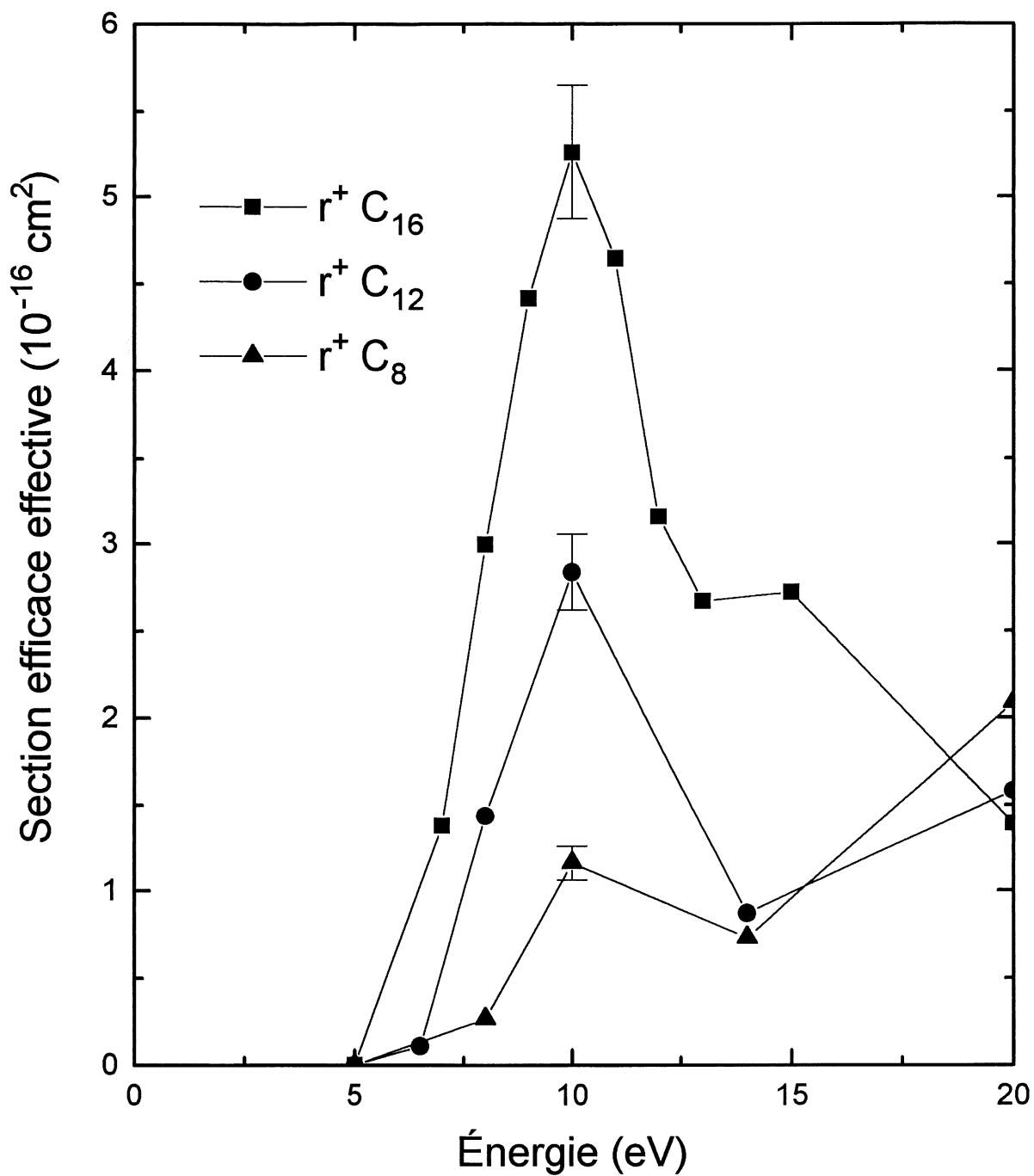
STM ont dévoilé un niveau de contamination à la surface des monocouches que les analyses infrarouges ne démontraient pas.

#### 5.4 Comparaison des alcanethiols : effets de longueur de chaîne

Pour effectuer une analyse des résultats obtenus pour les différents alcanethiols en fonction de la longueur de chaîne, les résultats de sections efficaces effectives  $\sigma$ , de  $r^+$  ( $\text{CH}_3$  terminal) seront comparés. La position qu'occupe le  $\text{CH}_3$  terminal à l'interface film/vide permet de déterminer précisément la distance de ce site spécifique par rapport au métal. Cette distance est déterminée par l'épaisseur  $d$  de la monocouche utilisée. Le tableau 2 du chapitre 1 donne les épaisseurs " $d$ " des monocouches calculés par des mesures ellipsométriques.

La figure 23 représente les valeurs de sections efficaces effectives du  $\text{CH}_3$  <sub>sym.</sub> ( $r^+$ ) pour effectuer une comparaison des alcanethiols en fonction de l'énergie des électrons. On voit clairement que  $\sigma$  augmente avec la longueur de la chaîne ( $\sigma_{\text{C}_8} < \sigma_{\text{C}_{12}} < \sigma_{\text{C}_{16}}$ ). Comme mentionné précédemment, aucune modification induite par les électrons pour  $\text{C}_4$  n'a été observée. Les valeurs de sections efficaces effectives de  $r^+$  pour  $\text{C}_8$ ,  $\text{C}_{12}$  et  $\text{C}_{16}$  sont les suivantes :  $(1.2 \pm 0.1) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ ,  $(2.8 \pm 0.2) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  et  $(5.3 \pm 0.4) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ . On observe une augmentation graduelle qui est presque doublée pour chaque ajout de quatre méthylènes à la chaîne,  $(\text{CH}_2)_4$ . De plus, le sommet du maximum des déformations est commun aux trois alcanethiols et se situe à  $(10 \pm 0.5) \text{ eV}$ .

Ce même maximum a été aussi observé dans des études sur la dissociation résonante des alcanes [4]. En 1991, Rowntree *et al.* ont observé la production de  $\text{H}^-$  suite à l'irradiation de film d'hydrocarbures condensés (physisorbés) sur des surfaces de platine. Les maximums de rendement de  $\text{H}^-$  ont été observés entre 8 et 12 eV dont le sommet se situe aussi tout près de 10 eV. Les valeurs de désorption de  $\text{H}^-$  chutent à 14 eV et remontent par la suite jusqu'à 20 eV. Nous proposons donc que le processus de dissociation qui cause les pertes infrarouges des



**Figure 23 :** Comparaison des valeurs de sections efficaces effectives de dissociations de  $r^+$  pour  $\text{C}_8$ ,  $\text{C}_{12}$  et  $\text{C}_{16}$

bandes  $r^-$ ,  $d^+$  et  $d^-$  pour les alcanethiols est un processus résonant DEA avec la formation d'un état intermédiaire d'une molécule anionique excitée sur la surface avec appui; les raisons sont les suivantes : on fait référence à la forme des courbes de sections efficaces effectives  $\sigma$ , du  $\text{CH}_3$  sym en fonction de l'énergie des électrons. D'après des études d'impacts électroniques à basse énergie sur les alcanethiols chimisorbés sur des substrats d'or [6], la quantité des fragments  $\text{H}_2$  détecté en fonction de l'énergie adopte une forme de "cloche" identique à celles obtenues de la figure 10. De plus, dans ces études, les sommets des maximums de désorption de  $\text{H}_2$  ont été observé à une énergie des électrons entre 10-12 eV avec un seuil en énergie à 7 eV. La largeur maximale du pic à mi-hauteur (FWHM) est d'environ 4-5 eV. Pour les études de ce mémoire (figure 10), les seuils en énergie pour observer les premières modifications des alcanethiols par les électrons débutent à  $6.0 \pm 0.5$  eV. Les maximums de sections efficaces effectives sont observés aussi à 10 eV. La dépendance en énergie est similaire pour les valeurs de sections efficaces de la figure 10 et pour les rendements de  $\text{H}_2$  lors de l'excitation électronique des monocouches d'alcanethiols. Ceci indique que les pertes d'absorbance dans l'infrarouge sont dues au processus résonant de DEA. En dépit de cette similarité, il faut considérer certaines différences.

Les pics des sections efficaces effectives de cette étude sont plus fins que ceux observés par Rowntree *et al.* et les FWHM sont plus faibles, soit d'environ 3.5-4.0 eV. En fait, les présentes expériences sont insensibles aux mesures de post-irradiation, c'est-à-dire aux interactions inélastiques entre les produits de la dissociation primaire et le film environnant. Les résultats de désorption de  $\text{H}_2$  sont plutôt le produit d'une double réaction du processus #4 au tableau 6 (dissociation qui forme  $\text{H}^-$ , suivie d'une abstraction de proton pour former  $\text{H}_2$ ). Ainsi, les rendements de  $\text{H}_2$  mesurés en fonction de l'énergie ne sont pas uniquement représentatifs des produits primaires de la dissociation DEA comme les mesures infrarouges de ce mémoire mais d'une combinaison des produits de dissociation avec une réaction secondaire.

Deuxièmement, tel que discuté au chapitre 1, les modifications induites par les électrons pour un processus résonant débutent à une énergie plus faible que le seuil évalué pour une excitation

optique [73]. Lombos *et al.* ont utilisé la spectroscopie d'absorption de l'ultraviolet lointain pour déterminer l'énergie d'excitation pour les n-alcanes. Par exemple, le seuil en énergie de C<sub>8</sub> déterminé par Lombos *et al.* est environ 7.6 eV [73], tandis que les modifications provoquées par excitations électroniques pour les alcanethiols dans cette étude débutent à une énergie plus faible, tout près de  $(6.5 \pm 0.5)$  eV. Par ce deuxième élément de preuve (seuil d'énergie plus faible pour l'observation de modifications IR des alcanethiols), on peut donc considérer qu'un processus résonant s'effectue lors de l'excitation électronique d'alcanethiols.

#### 5.4.1 Mécanisme physique

Dans les études d'excitations électroniques de basse énergie sur les alcanethiols, Rowntree *et al.* [6] ont observé que le maximum de désorption de H<sub>2</sub> augmentait de façon quadratique en fonction de la longueur de chaîne. On a proposé alors que la réaction en deux étapes de DEA se produisait aléatoirement sur tous les sites à l'intérieur du film. De cette manière, les procédés de dissociation impliqués pour un site spécifique ne peuvent être plus détaillés sans l'appui d'informations structurales. Dans nos études infrarouges, il est possible d'obtenir cet appui structural. Les résultats ont démontré que le mécanisme de déshydrogénation uniforme n'est pas compatible avec les ratios des pertes infrarouges des bandes  $r^+$  et  $d^\pm$  discuté à la section 5.2. Si le mécanisme correspondait à une distribution uniforme (processus #3 et #4 du tableau 6), alors toutes les bandes d'absorption IR des C-H doivent diminuer ensemble à un même rythme mais tel n'est pas le cas pour nos résultats. Les modifications induites par excitation électronique dans cette étude semblent se produire préférentiellement à l'interface film/vide (excepté pour C<sub>16</sub> dont la déplétion des toutes les bandes est uniforme).

Rowntree *et al.* ont effectué des études d'impacts électroniques sur les alcanes cryocondensés (système de molécules physisorbées) sur du platine [4]. Ils ont démontré que la désorption de H<sup>+</sup> générée par le processus DEA est indépendante de la longueur de chaîne. Les maximums de rendements de H<sup>+</sup> obtenus lors de l'excitation électronique de molécules cryocondensées (de C<sub>1</sub> à C<sub>9</sub>) sont situés entre 8 et 12 eV avec des sommets situés de 9.7 à 10.8 eV. Les maximums de

rendement de  $H^-$  pour  $C_1$  à  $C_9$  possèdent environ les mêmes intensités. La largeur maximale à demi-hauteur du pic est évaluée à 3.4 eV pour  $C_1$  et de 2.3-2.5 eV pour  $C_2$  à  $C_9$ . Contrairement aux molécules physisorbées utilisées dans l'étude de Rowntree *et al.*, l'utilisation d'un système de molécules chimisorbées dans les études de ce mémoire procure de l'information précise sur l'emplacement des sites moléculaires. Par exemple, dans nos expériences, le  $CH_3$  terminal est situé à l'interface film/vide. Il est donc possible de connaître la séparation entre ce site et le métal. Les mesures effectuées par le FTIR procure directement de l'information structurale pour des sites spécifiques (entre autre  $r^+$ ). De cette manière, on peut effectuer une comparaison entre les valeurs obtenues de sections efficaces effectives  $\sigma$  du méthyle terminal  $r^+$  en fonction de la distance qui sépare ce site du métal (ce qui n'est pas possible pour un système de molécules physisorbées aléatoires). Il est à noter que les monocouches d'alcanethiols chimisorbées sur un substrat d'or (utilisées pour les expériences de ce travail de maîtrise) possèdent des épaisseurs variant entre 6.4 Å et 19.8 Å.

Étant donné que dans ces expériences il est possible de connaître les distances entre un site spécifique et le métal, il faut maintenant considérer la présence d'un mécanisme qui pourrait être à l'origine des pertes infrarouges plus importantes lorsque l'on s'éloigne du métal. Deux modèles physiques sont abordés pour expliquer les valeurs de sections efficaces effectives de dissociation ( $r^+$ ,  $d^+$  et  $d^-$ ) qui sont plus élevées pour les molécules plus longues: 1) le changement dans les interactions électrostatiques du site excité anionique en fonction de la distance qui le sépare du métal; 2) le changement de la probabilité de relaxation de l'état excité en fonction de son éloignement par rapport au métal.

Considérons le premier modèle, le changement dans les interactions électrostatiques du site excité anionique en fonction de la distance qui le sépare du métal. Tel que décrit par l'équation 1.11, la probabilité de dissociation,  $P$ , est déterminée par la compétition entre le temps requis  $\tau_c$  pour atteindre la distance critique  $R_c$ . Tronc et al [50] ont calculé le temps de vie

d'autodétachement pour le processus de DEA pour le CH<sub>4</sub>,  $\tau_a = 26 \times 10^{-15}$  secondes. On utilise aussi cette valeur pour déterminer les valeur de  $\tau_c$  à l'aide de l'équation 5.1 :

$$\tau_c = \left(\frac{\mu}{2}\right)^{1/2} \int_{R_e}^{R_c} \frac{dR}{[V_{es}(R_e) - V_{es}(R)]^{1/2}} \quad [5.1]$$

Pour effectuer des comparaisons entre les temps de vie  $\tau_c$  pour un état excité anionique avec et sans interaction, il faut d'abord déterminer les courbes de potentiel de l'état fondamental et de l'état excité ( $V_{es}(R_{CH})$ ) avec et sans interaction. La courbe de l'état fondamental a été calculée selon l'énergie de potentiel de Morse,  $V_{gs}(R_{C-H})$  à l'aide des équations 5.2 à 5.4.  $D_0$  est l'énergie d'un lien C-H qui est estimée à 3.75 eV avec une fréquence vibrationnelle de 2900 cm<sup>-1</sup>.

$$V_{gs}(R_{CH}) = D_e \{1 - \exp(-\beta (R_{CH} - R_e))\}^2 - (h\nu / 2) \quad [5.2]$$

$$D_e = D_0 + h\nu / 2 \quad [5.3]$$

$$\beta = \nu \sqrt{\frac{2\pi^2 \mu}{D_e}} \quad [5.4]$$

$\mu$  est la masse réduite du système R-H (la masse de l'atome d'hydrogène partant).  $R_e$  est la longueur du lien C-H à l'équilibre (1.09 Å). L'état anionique excité électroniquement en absence d'interactions électrostatiques avec le film ou le substrat métallique utilise un modèle exponentiel simple d'interactions très répulsives (voir les courbes du haut de la figure 24 : mur d'énergie qui baisse très rapidement). Pour de larges séparations C-H, l'énergie devient égale à l'affinité électronique du fragment anionique (EA(H)= 0.75 eV) [74].

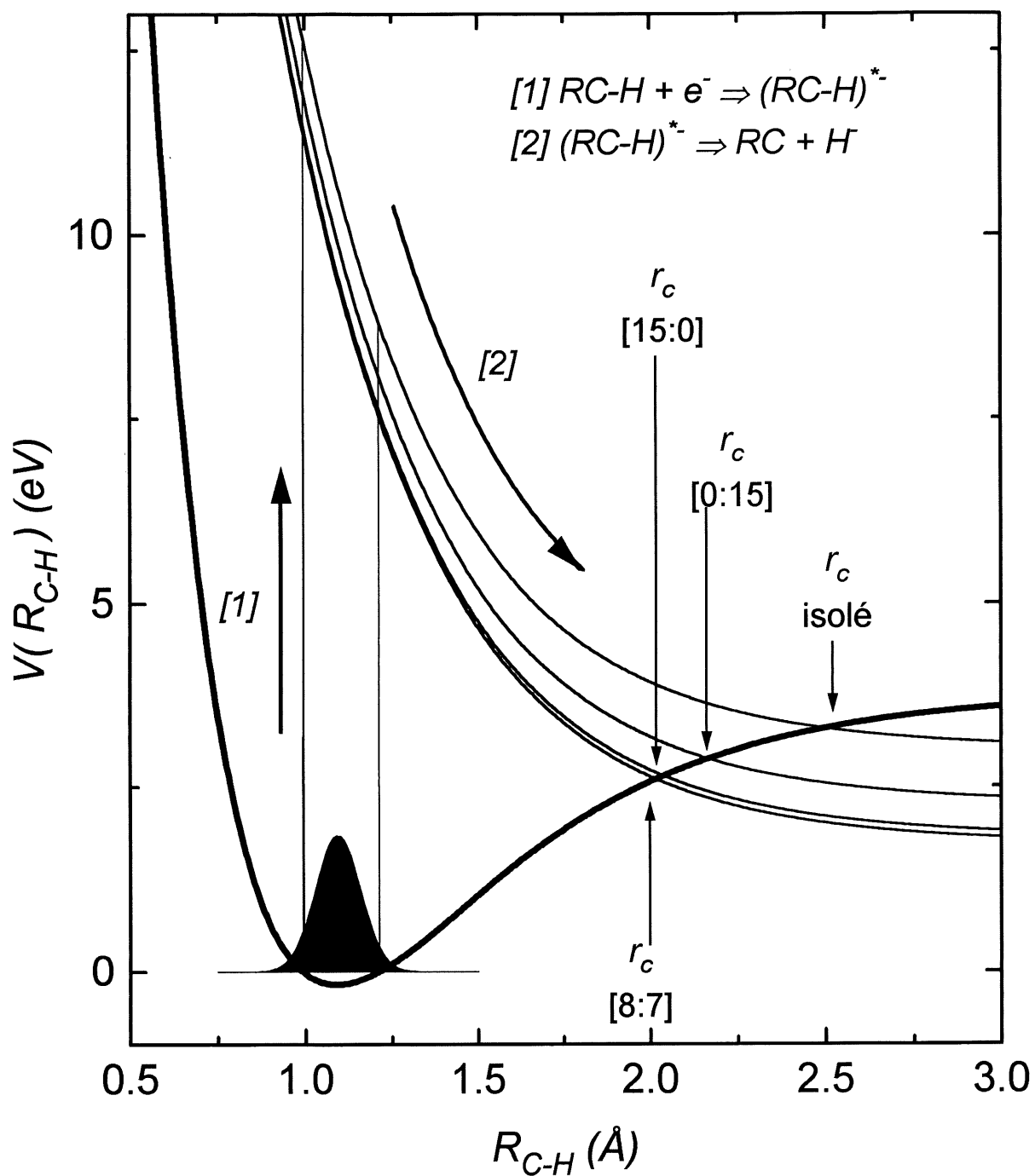


Figure 24 : Courbes de potentiel de l'état fondamental et l'état dissociatif pour une molécule polyatomique de type R-H en fonction de la séparation pour les sites  $[0 : n-1]$ ,  $[n/2, n/2]$  et  $[n-1, 0]$  à l'intérieur du film  $\text{C}_n$ .

$V_{es}(R_{CH})$  est l'énergie potentielle de l'état excité pour différentes distances en tenant compte de la présence du film et du substrat métallique.  $V_{es}(R_{CH})$  est défini à l'équation 5.5 :

$$V_{es}(R_{CH}) = D_0 + B \exp(-C * R_{CH}) - EA(H) + (E_{pol}(z) + E_{image}(z)) \quad [5.5]$$

Les variables B et C sont ajustées pour reproduire la largeur et l'énergie d'excitation ( $\approx 4.0$  et 10 eV respectivement) des structures observées pour les résultats de sections efficaces (chapitre 5) pour  $C_{16}$ . L'équation 5.5 inclut les effets de charge-polarisabilité (énergie de polarisation,  $E_{pol}$ ) et des interactions charges et charge-image (énergie image,  $E_{image}$ ). Ces énergies sont définies au chapitre 1 par les équations 1.12 et 1.13. Sur la figure 24, les trois courbes de l'état dissociatif (pour la rupture d'un lien diatomique C-H) ont été calculées à l'aide des équations 5.2 à 5.4 pour différents sites à l'intérieur d'une monocouche de  $C_{16}$ . La notation suivante [au-dessus : au-dessous] est utilisée pour identifier le nombre d'atomes de carbone qui sont situés au-dessus ou au-dessous d'un site de dissociation particulier à l'intérieur de la chaîne  $C_n$ . Les sites sélectionnés à l'intérieur du film  $C_n$  sont les suivants : [ 0 : n-1 ] , [ n/2, n/2 ] et [ n-1, 0 ]. Ils correspondent au groupement méthyle terminal au centre de la chaîne et finalement au dernier carbone adjacent de la liaison thiolate.

Les énergies électrostatiques calculés  $E_{pol}(z)$  et  $E_{image}(z)$  pour un processus DEA (équations 1.12 et 1.13) pour les monocouches  $C_4$ ,  $C_8$ ,  $C_{12}$  et  $C_{16}$  sont donnés au tableau 7. On constate que l'effet combiné des interactions électrostatiques entre l'anion et le film contribue à abaisser l'énergie de potentiel de surface pour la courbe de dissociation de 0.73 à 1.28 eV. Toutefois, l'augmentation de la longueur de chaîne pour les différents alcanethiols ne semble pas influencer les valeurs de  $R_c$  calculées. Lorsque l'énergie de polarisation augmente, l'énergie image compense en diminuant.

En l'absence d'interactions entre le temps de vie de l'état anionique (le film et le substrat métallique), la distance critique pour la rupture de C-H dans un film de  $C_{16}$  (par exemple) est



évaluée à  $R_c=2.50 \text{ \AA}$ , avec un temps de vie de dissociation  $\tau_c=5.2 \text{ fs}$ . Pour un film chimisorbé de  $C_{16}$ , le  $R_c$  calculé est de  $2.1\text{-}2.2 \text{ \AA}$ . Cette valeur est plus petite que celle pour une molécule isolée par  $0.3\text{-}0.4 \text{ \AA}$ . Le temps de vie  $\tau_c$  est aussi diminué de  $0.9$  à  $1.3 \text{ fs}$  ( $\tau_c = 3.9\text{-}4.3 \text{ fs}$ ) lorsqu'on considère les interactions.

**Tableau 7. Paramètres électrostatiques calculés pour un processus DEA dans une monocouche  $C_n$  dans l'approximation de la constante du temps de vie d'autodétachement,  $\tau_a = 26 \text{ fs}$**

$C_n$	$d$ ( $\text{\AA}$ )	Groupes $CH_x$ [au-dessus : au-dessous] site anionique	$E_{pol} + E_{image}$ (eV)	$R_c$ ( $\text{\AA}$ )	$\tau_c$ ( $10^{-15} \text{ s}$ )	$P_{C-H}$
$C_4$	6.4	0 : 3	-0.731	2.17	4.3	0.85
		2 : 1	-0.866	2.13	4.2	0.85
		3 : 0	-1.010	2.08	4.0	0.86
$C_8$	10.9	0 : 7	-0.753	2.17	4.3	0.85
		4 : 3	-1.173	2.05	4.0	0.86
		7 : 0	-1.136	2.06	4.0	0.86
$C_{12}$	15.3	0 : 11	-0.750	2.17	4.3	0.85
		6 : 5	-1.251	2.03	3.9	0.86
		11 : 0	-1.175	2.05	4.0	0.86
$C_{16}$	19.8	0 : 15	-0.745	2.17	4.3	0.83
		8 : 7	-1.283	2.02	3.9	0.85
		15 : 0	-1.194	2.04	3.9	0.86

De plus les valeurs des probabilités de dissociations,  $P$ , demeurent assez constantes pour tous les alcanethiols, soit de 0.83-0.85, si on prétend que le processus compétitif d'autodétachement procède à la même échelle de temps que pour la molécule isolée ( $\tau_a = 26$  fs).

Pour une molécule diatomique, une mince diminution de  $\tau_c$  (atteindre  $R_c$  plus rapidement) entraîne une augmentation de sa probabilité de dissociation. Par exemple, la section efficace de DEA pour  $O_2$  condensé sur un film de Kr est 20 fois supérieure à celle observée pour  $O_2$  en phase gazeuse [47]. Cette large augmentation est attribuable à la diminution en énergie (0.9 eV) de l'intermédiaire  $O_2^- (^2\Pi_u)$  due à la polarisation électrostatique des atomes de krypton. La valeur de  $R_c$  pour  $O_2$  (molécule isolée) est de 1.44 Å. Lorsque  $O_2$  est condensé sur un film d'argon, la valeur de  $R_c$  diminue à 1.295 Å; ce qui représente une diminution de 0.155 Å. Lorsque  $R_c$  diminue,  $\tau_c$  est plus court aussi. Puisque la probabilité de dissociation varie de façon exponentielle avec  $\tau_c$  (équation 5.1) et que les temps de vie d'autodétachement de molécules tels  $O_2$  ou  $H_2$  sont très courts, de minimes diminutions de  $\tau_c$  causent une plus grande probabilité de dissociation. Pour les expériences de ce mémoire, les probabilités de dissociations calculées (tableau 7) pour les alcanethiols de différentes longueurs sont pratiquement identiques. Ceci est dû à la grande valeur du temps de vie de l'autodétachement (26 fs) qui est assez long pour les alcanethiols. Mais les résultats obtenus des sections efficaces effectives démontrent clairement qu'un autre mécanisme de désexcitation intervient pour expliquer les diminutions en fonction de la séparation de l'état excité et de la surface métallique.

Puisque le premier modèle (basé sur le changement dans les interactions électrostatiques du site excité anionique) échoue dans l'explication rationnel de l'augmentation des sections efficaces effectives en fonction de l'éloignement du métal, considérons maintenant le deuxième modèle physique : le changement de la probabilité de relaxation de l'état excité en fonction de son éloignement par rapport au métal. Lorsque la distance entre un groupement spécifique et le métal est plus élevé, ainsi le taux de dissipation de l'énergie par les états excités dans le métal

est plus faible. Comme expliqué à la section 1.3, le comportement des molécules excitées est amorti en présence du métal. Dans notre cas, la proximité d'une surface métallique contribue à diminuer le temps de vie de l'intermédiaire excité anionique formé lors de la première étape du processus résonant DEA (équation 1.4). Cet amortissement ("quenching") de l'état excité anionique rivalise avec la deuxième étape du processus de DEA (équation 1.5), la dissociation. Effectivement, on observe à la figure 23 les résultats des sections efficaces effectives de  $r^+$  qui augmentent lorsque la longueur de chaîne augmente (le site  $\text{CH}_3$  terminal se déplace vers de plus grandes distances par rapport au métal).

Avec  $\text{C}_4$ , le méthyle terminal se situe très près du métal, à environ 6.4 Å. Aucune modification des bandes infrarouges relatives à  $r^+$ ,  $d^+$  ou  $d^-$  n'a pu être détectée durant l'irradiation. À cette distance si rapprochée du métal, Avouris *et al.* [42] proposent un mécanisme d'interaction de courte portée. On considère que les fonctions d'ondes du métal recouvrent celles de la molécule (expliqué au chapitre 1). Lors d'une excitation électronique, la dissipation de l'énergie s'effectue par un transfert d'électrons. En se référant à la figure 4, l'électron dans l'orbital 2 peut passer par effet tunnel à l'intérieur de la partie non-occupée de la bande de conduction du métal. Le temps de vie de l'état excité est amorti de façon très rapide, il diminue de façon exponentiel par rapport à l'augmentation de la distance séparant le site excité du métal (équation 1.15).

En ce qui concerne les molécules plus longues,  $\text{C}_8$ ,  $\text{C}_{12}$  et  $\text{C}_{16}$  (dont le méthyle terminal est situé à des distances supérieures à 10 Å), Avouris *et al.* ont prédit un comportement de longue portée. Pour l'or, le processus de dissipation d'énergie  $F_A$  (équation 1.17) est prédominant puisque l'énergie incidente est supérieure à l'énergie de surface de plasmon de l'or de 3.3 eV. Selon l'équation 1.16, le taux de transfert d'énergie de l'état excité est donc proportionnel à  $d^{-3}$ . Voilà en partie pourquoi on observe de meilleurs résultats de dissociations lorsqu'on s'éloigne du métal.

On peut estimer les temps de vie de relaxation (désexcitation)  $\tau_{de}$  à l'aide du mécanisme de relaxation d'énergie ("quenching") expliqué par Avouris *et al.* On propose d'abord une valeur de  $\tau_{de}$  pour  $C_{16}$  comprise dans l'intervalle  $0 > \tau_{de} > \tau_a$  où le temps de vie d'autodétachement  $\tau_a$  utilisé pour tous les alcanethiols est de 26 fs. À l'aide de l'équation 5.6, on détermine  $\tau_q$  pour  $C_{16}$ .

$$\frac{1}{\tau_{de}} = \frac{1}{\tau_a} + \frac{1}{\tau_q} \quad [5.6]$$

Ensuite, il s'agit de déterminer le taux de "quenching" ( $1/\tau_q$ ) de l'état excité anionique. Tel que défini par l'équation 1.16, le temps de vie de l'état excité est proportionnel à l'interaction entre les deux dipôles représentés par  $|\mu_{12}|^2$  et est fonction de  $d^{-3}$ . L'équation 5.7 définit  $\tau_q$  :

$$\frac{1}{\tau_q} = K d^{-3} \quad [5.7]$$

$d$  est la distance entre le site excité anionique et le substrat métallique. Si on propose une valeur pour  $\tau_{de}$  pour  $C_{16}$ , on utilise l'équation 5.6 (où  $\tau_a = 26$  fs) pour déterminer  $\tau_q$  de  $C_{16}$ . Par la suite, on utilise la distance du méthyle terminal par rapport au métal (l'épaisseur de la monocouche de  $C_{16}$ ,  $d_{16} = 19.8$  Å) dans l'équation 5.7 pour calculer  $K$  (le taux de "quenching").  $K$  est utilisé ensuite pour recalculer dans la même équation  $1/\tau_q$  pour  $C_{12}$  ou  $C_8$  en utilisant  $d_{12}$  ou  $d_8$ . Avec  $\tau_q$  pour  $C_{12}$  ou  $C_8$  ainsi déterminé, on utilise de nouveau l'équation 5.6 pour obtenir  $1/\tau_{de}$ .

Les estimés obtenus des chaînes plus courtes sont donc basés à partir de la valeur proposée  $\tau_{de}$  (raisonnable) pour  $C_{16}$ . Ces estimés sont indépendants des résultats expérimentaux. Ils sont illustrés à la figure 25 par les courbes pointillées. On remarque que peu importe le temps de vie de désexcitation proposé ( $\tau_{de}$ ) pour  $C_{16}$ ,  $\tau_{de}$  pour  $C_8$  ou pour  $C_{12}$  sont toujours plus faibles. Les

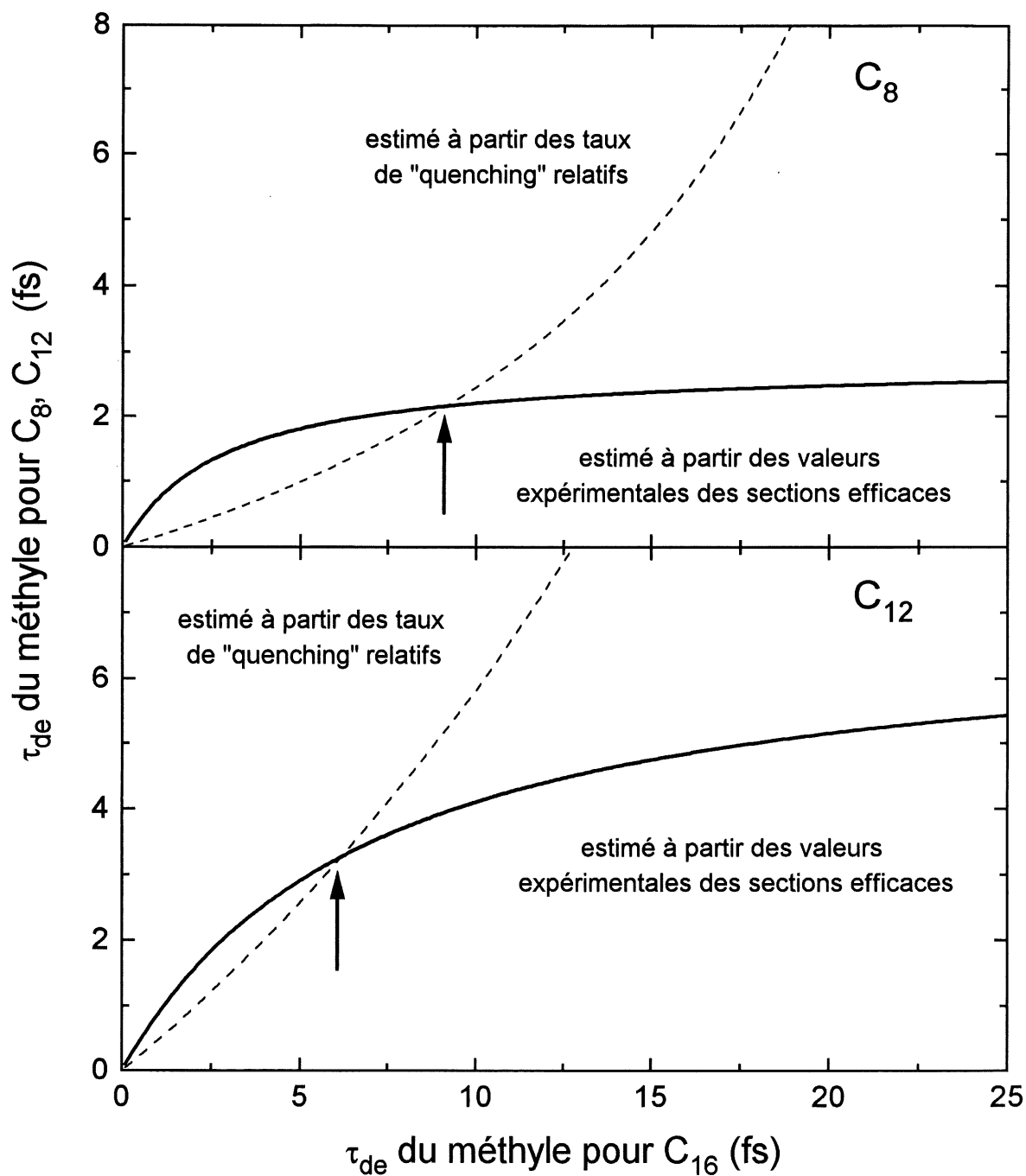


Figure 25 : Estimés des temps de vie de désexcitation de  $C_8$  et  $C_{12}$  par rapport à  $C_{16}$

temps de vie  $\tau_{de}$  pour les molécules en phase condensée ( $C_{16}$ ,  $C_{12}$  et  $C_8$ ) sont environ 3 à 10 fois plus faibles que le temps de vie  $\tau_{de}$  des molécules correspondantes en phases gazeuse ( $\tau_{de} = 26$  fs).

Une deuxième méthode est aussi utilisée pour estimer les temps de vie de désexcitation à l'aide des données expérimentales. En utilisant l'équation 5.8, on peut estimer les temps de vie de désexcitation (de deux états résonants à 10 eV) pour  $C_8$  ou  $C_{12}$  avec le ratio des sections efficaces effectives de  $r^+$  pour  $C_{16}$ . Tout comme pour le premier estimé, on propose une valeur de  $\tau_{de}$  pour  $C_{16}$  comprise dans l'intervalle  $0 > \tau_{de} > \tau_a$  où le temps de vie d'autodétachement  $\tau_a$  est de 26 fs. On utilise l'équation 1.11 en substituant la valeur de temps de vie d'autodétachement par le temps de vie de désexcitation. En estimant que les probabilités de dissociation sont proportionnelles aux valeurs de sections efficaces effectives, on utilise le rapport des valeurs de sections efficaces effectives obtenues expérimentalement pour déterminer  $\tau_{de}$  pour les chaîne plus courtes (par exemple  $C_{12}$ ) :

$$\frac{\sigma_{16}}{\sigma_{12}} = \frac{\exp\left(\frac{-\tau_{c16}}{\tau_{de16}}\right)}{\exp\left(\frac{-\tau_{c12}}{\tau_{de12}}\right)} \quad [5.8]$$

L'équation 5.8 peut être manipulée mathématiquement par les équations 5.9 et 5.10.

$$\ln\left(\frac{\sigma_{16}}{\sigma_{12}}\right) = \left(\frac{-\tau_{c16}}{\tau_{de16}}\right) - \left(\frac{-\tau_{c12}}{\tau_{de12}}\right) \quad [5.9]$$

$$\tau_{de\ 12} = \frac{\tau_{c\ 12}}{\ln\left(\frac{\sigma_{16}}{\sigma_{12}}\right) + \frac{\tau_{c\ 16}}{\tau_{de\ 16}}} \quad [5.10]$$

Ainsi, en proposant des valeurs de  $\tau_{de}$  pour  $C_{16}$ , on peut déterminer à l'aide de l'équation 5.10 des valeurs de  $\tau_{de}$  pour  $C_{12}$ . Les estimés, basés sur les résultats expérimentaux pour les chaînes plus courtes, sont illustrés à la figure 25 par les courbes pleines. La figure 25 illustre les intersections entre les deux types d'estimés pour les chaînes de  $C_{12}$  et  $C_8$ . On remarque toutefois que pour les deux modèles, les temps de vie de désexcitation estimés sont très courts par rapport à celui de la même molécule en l'absence du métal (26 fs). En fait, les temps de vie de désexcitation sont considérés plutôt courts lorsqu'ils contribuent à augmenter le ratio  $\tau_c/\tau_{de}$  de l'équation 1.11. Plus le ratio est faible, plus la probabilité de dissociation augmente.

La combinaison des estimés effectués de  $\tau_{de}$  pour  $C_{12}$  donne une valeur nécessairement moins que 6 fs et pour  $C_8$ , moins que 3 fs. L'état excité anionique de  $C_8$  se désexcite 2 fois plus rapidement que l'état excité anionique de  $C_{12}$ . Pourtant, ils possèdent tous les deux environ le même temps de vie  $\tau_c$  pour se rendre à  $R_c$  (tableau 7). Contrairement aux alcanes en phase gazeuse, les alcanethiols chimisorbés lors du processus de DEA à 10 eV peuvent posséder un comportement isotopique (lorsque les fragments plus lourds accélèrent moins rapidement vers  $R_c$  sur n'importe quelle surface répulsive) que nous démontrerons. Étant donné que le temps de vie de désexcitation est beaucoup plus long pour les alcanes (26 fs) que pour les alcanethiols chimisorbés (tableau 8), une augmentation de  $\tau_c$  (par les molécules deutérées) provoque une diminution plus grande de  $P$  (équation 1.11) pour les alcanethiols que pour les alcanes.

À l'aide de ces valeurs estimées de temps de vie de désexcitation de l'état excité anionique, on peut recalculer les probabilités de dissociation plus adéquatement, c'est-à-dire en considérant l'effet de "quenching" du substrat métallique. L'équation 1.11 est utilisée de nouveau en

substituant la valeur de temps de vie d'autodétachement par le temps de vie de désexcitation. Les valeurs de P calculées avec  $\tau_{de}$  sont données au tableau 8. Afin de démontrer le phénomène de "sensibilité isotopique de DEA" pour les alcanethiols, les valeurs de P ont aussi été calculées pour les alcanethiols deutérés correspondants à titre de comparaison. Les molécules deutérées sont plus lourdes et prennent plus de temps pour atteindre Rc (donc  $\tau_c$  est plus grand). On calcule leur probabilité de dissociation de la même façon que pour les alcanethiols correspondants avec l'équation 1.11. Le seul terme qui change c'est la valeur de la masse réduite pour le deutérium (équation 5.4). Lorsque la masse réduite augmente,  $\tau_c$  augmente aussi (équation 5.1) et la probabilité de dissociation (équation 1.11) diminue. Ainsi, leur probabilité de dissociation est beaucoup plus faible que pour les alcanethiols correspondants. Les valeurs estimées de  $P_{C-D}$  sont données au tableau 8.

**Tableau 8. Estimés des temps de vie de l'état excité et probabilités de dissociations pour le méthyle terminal des monocouches hydrogénées et deutérées  $C_n$**

$C_n$	$\tau_{de}$ ( $\times 10^{-15}$ s)	$P_{C-H}$	$P_{C-D}$
$C_4$	0.2 - 0.5	<0.001	<0.001
$C_8$	1.8 - 2.2	0.09-0.14	<0.001
$C_{12}$	2.8 - 4.1	0.22-0.35	0.12 - 0.23
$C_{16}$	5 - 10	0.42-0.65	0.30 - 0.55

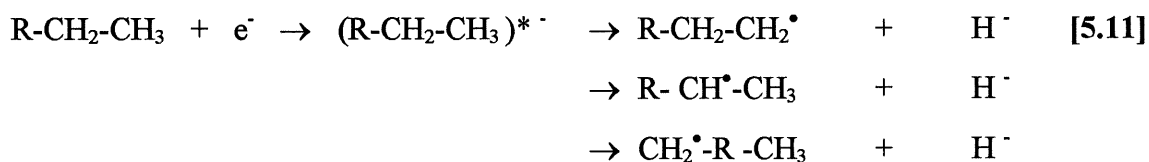
Les nouvelles valeurs de P calculées démontrent clairement qu'en s'éloignant du métal, le processus de dissociation est favorisé. Ceci est tout à fait cohérent avec les résultats des sections efficaces effectives des alcanethiols qui augmentent lorsque la chaîne moléculaire est plus longue. La valeur de P calculée pour  $C_4$  est inférieure à 0.001. Son temps de vie de désexcitation est tellement court qu'il est très peu probable que l'état excité atteigne la distance



Rc avant de se désexciter. Ceci explique pourquoi aucune modification n'est perçue par spectres infrarouges lors de l'excitation électronique du butanethiol/Au/mica.

#### 5.4.2 Formation de radicaux

Au point de vue moléculaire, on envisage la perte d'une bande d'absorption par le bris du lien carbone-hydrogène (expliqué à la section 5.1.2). Le processus de DEA expliqué au chapitre 1 s'effectue comme suit : tout d'abord, un électron s'attache à la molécule qui se retrouve dans un état excité. Par la suite, il y a formation de fragments négatifs et de radicaux. On suppose que la formation de radical (similaire au radical éthyle) est possible en raison de la voie réactionnelle principale de déshydrogénation qui se produit lors du processus résonant DEA. L'équation 5.3 donne quelques possibilités de formation de radicaux pour les alcanethiols lors d'impacts électroniques à basse énergie, soit la formation de radical à l'interface monocouche\vide à l'intérieur de la chaîne (radical éthyle ou plus long) et à l'extrémité (près du métal).



Les études de spectroscopie infrarouge effectuées sur ces composés thiolés ne permettent malheureusement pas de confirmer la production de radicaux. Par contre, Tokeshi *et al.* [75], ont récemment démontré la formation de radicaux lors de la dissociation contrôlée par impact électronique d'hydrocarbures aliphatiques. Par exemple, pour l'éthane, la formation du fragment  $\text{CH}(\text{A}^2\Delta)$  est observée à 11.4 eV par rapport à l'énergie de l'état fondamental. Principalement parce qu'ils sont très réactifs, les radicaux se recombinent très rapidement. Pour pouvoir observer les bandes d'absorption relatives de ces radicaux stables par spectroscopie

infrarouge, il faudrait diminuer la température des échantillons en bas de 30 K pour empêcher les mouvements et geler la structure (empêche la recombinaison des radicaux).

Pacanasky *et al.* [76, 77] ont effectué plusieurs études sur la détermination de la structure de radicaux. Ils ont généré entre autres le radical éthyle ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2^\bullet$ ) en irradiant du peroxyde à une longueur d'onde  $>290$  nm ( $>4.3$  eV) dans une matrice d'argon à 8 K. Ainsi, des spectres infrarouges de radicaux ont pu être effectués. Les bandes infrarouges associées au radical éthyle disparaissent lorsque la température augmente à plus de 30 K. Des calculs *ab initio* ont permis de déterminer la structure de ce radical, les longueurs des liens et de déterminer les positions des bandes infrarouges relatives du radical en accord avec leurs résultats expérimentaux [78].

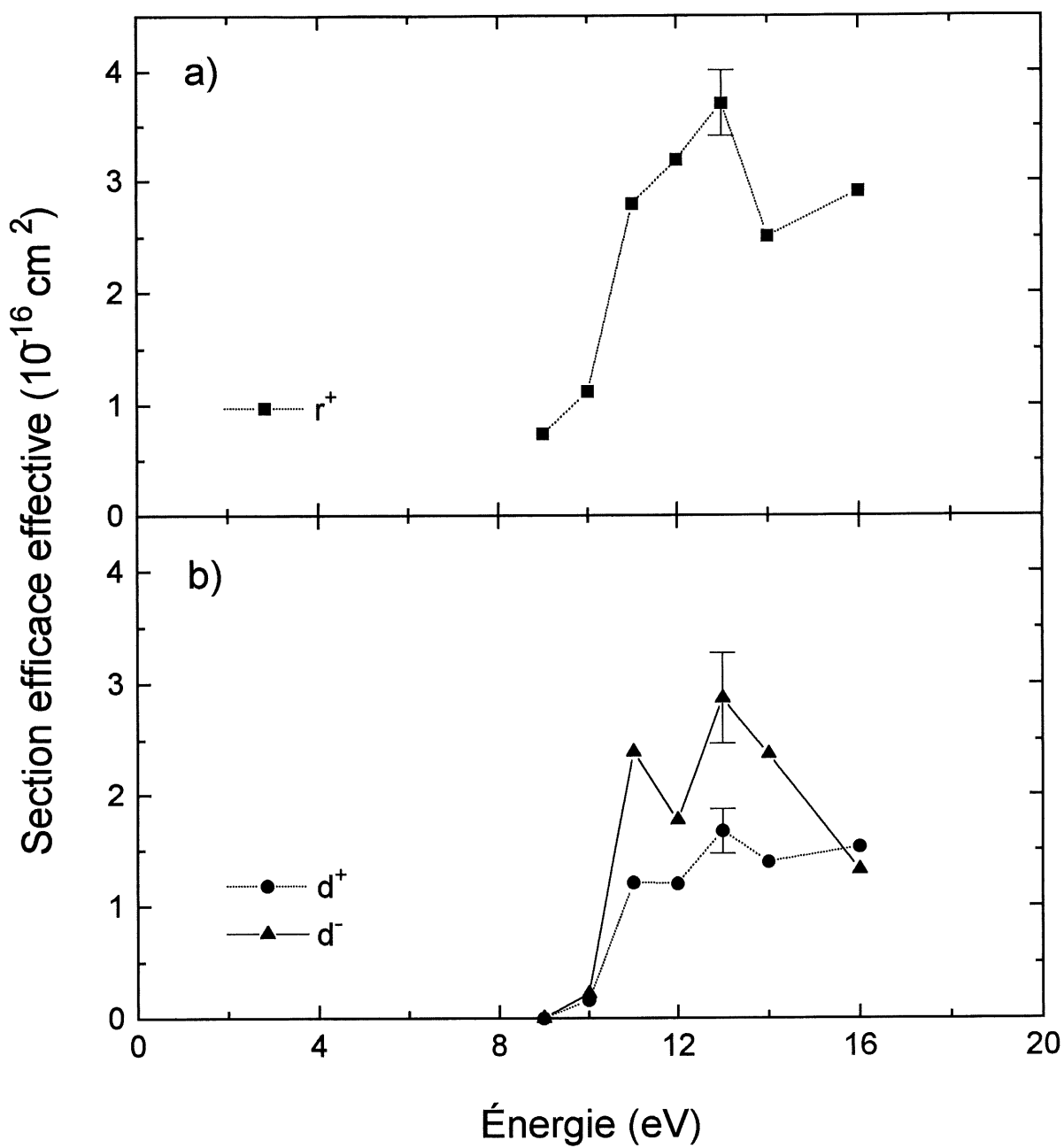
Pour les expériences de ce mémoire, il a été démontré clairement à la section 5.2 que les excitations électroniques des alcanethiols conduisent à la déshydrogénation. Pacanasky *et al.* [78] ont utilisé une énergie supérieure à 4.3 eV pour provoquer la formation de radicaux à partir du peroxyde. On suppose donc qu'en même temps que la déshydrogénation s'effectue, des radicaux sont formés puisque toutes les expériences d'irradiation des alcanethiols ont été effectuées en utilisant une énergie des électrons supérieure à 6 eV. De plus, les études de Tokeshi *et al.* [75] ont confirmé la production de radicaux par impact électronique des hydrocarbures aliphatiques. Étant donné que le procédé 2 du tableau 6 (bris du lien C-C) est éliminé, on suggère donc que la formation de radicaux s'effectue plutôt sur les chaînes des monocouches irradiées. Il serait très intéressant d'effectuer des spectres infrarouges *in situ* des alcanethiols/Au/mica à des températures inférieures à 30 K pour vérifier s'il est possible d'observer les bandes d'absorption relatives aux radicaux produits lors d'excitation électronique en basse énergie.

#### 5.4.3 Le comportement particulier de l'octadécane-thiol ( $\text{C}_{18}$ )

Les résultats des sections efficaces de  $r^+$  pour  $C_{18}$ , illustrés à la figure 26a, démontrent un maximum à 13 eV. Contrairement aux autres alcanethiols, les modifications induites à basse énergie débutent vers 9 eV pour  $r^+$ . La figure 26b correspond aux valeurs de sections efficaces effectives ( $\sigma$ ) de  $d^\pm$  pour  $C_{18}$ . Les valeurs obtenues de  $d^\pm$  sont toujours plus difficiles à quantifier en raison de la grande bande positive. Ces résultats contiennent donc un peu plus d'incertitude que ceux de  $r^+$ . Les valeurs de  $d^+$  sont légèrement plus faibles que celles de  $d^-$ . Il y a présence d'un maximum dont le sommet est situé vers 12 eV mais qui est beaucoup moins bien discernable qu'avec les résultats de  $r^+$ . Les modifications induites par excitation électronique pour les deux bandes  $d^\pm$  sont complètement absentes pour l'irradiation à 9 eV. Les modifications commencent à apparaître à partir de 10 eV seulement. Les sommets des maximums observés de  $\sigma$  pour  $r^+$  et  $d^\pm$  à 13 eV sont situés 3 eV plus loin, comparés à 10 eV pour  $C_8$ ,  $C_{12}$  et  $C_{16}$ .

Ces expériences ont été effectuées plusieurs fois afin de confirmer que ce comportement, si différent par rapport aux autres alcanethiols, n'était pas un artifice ou un problème provenant des appareils. Pour s'assurer que le sommet du maximum de  $\sigma$  (déplacé de 3 eV par rapport aux autres alcanethiols) ne provient pas d'un problème des composantes électroniques qui gèrent le canon, l'irradiation de  $C_{16}$  à 10 eV a été effectuée deux fois. Les résultats des sections efficaces obtenus de  $r^+$  pour  $C_{16}$  à 10 eV sont identiques aux valeurs obtenues antérieurement avec très peu d'erreurs. Suite à ces tests, les expériences de  $C_{18}$  ont été refaites de nouveau et elles ont démontrés encore le même comportement.

On ne peut comparer dans ce cas particulier les résultats de  $C_{18}$  avec ceux des autres alcanethiols. Par contre, la seule affirmation qui peut être justifiable est de dire que ce processus de dissociation implique la déshydrogénation tel que Seshadri *et al.* [38] l'ont démontré pour l'irradiation du  $C_{18}$  à 2 keV. Les valeurs de sections efficaces effectives obtenues sont réelles et démontrent clairement un maximum à  $(13 \pm 0.5)$  eV. Par contre, on ne peut pas affirmer que le processus de dissociation qui provoque les pertes infrarouges des



**Figure 26.** a) Sections efficaces effectives de  $r^+$  pour  $C_{18}$  en fonction de l'énergie des électrons  
b) Sections efficaces effectives de  $d^+$  et  $d^-$  pour  $C_{18}$  en fonction de l'énergie des électrons

bandes  $r^+$  et  $d^\pm$  est un processus résonnant de DEA. Le seuil de départ en énergie à  $(9 \pm 0.5)$  eV, pour les premières modifications, n'est pas inférieur au seuil déterminé pour les alcanes lors d'un processus non-résonant (à  $\sim 8$  eV) [74]. Afin de vérifier si ce comportement est aussi observable pour des molécules d'alcanethiols plus longues, on suggère donc, comme essais futurs, l'irradiation des monocouches de  $C_{20}$  ou de  $C_{24}$  par exemple.

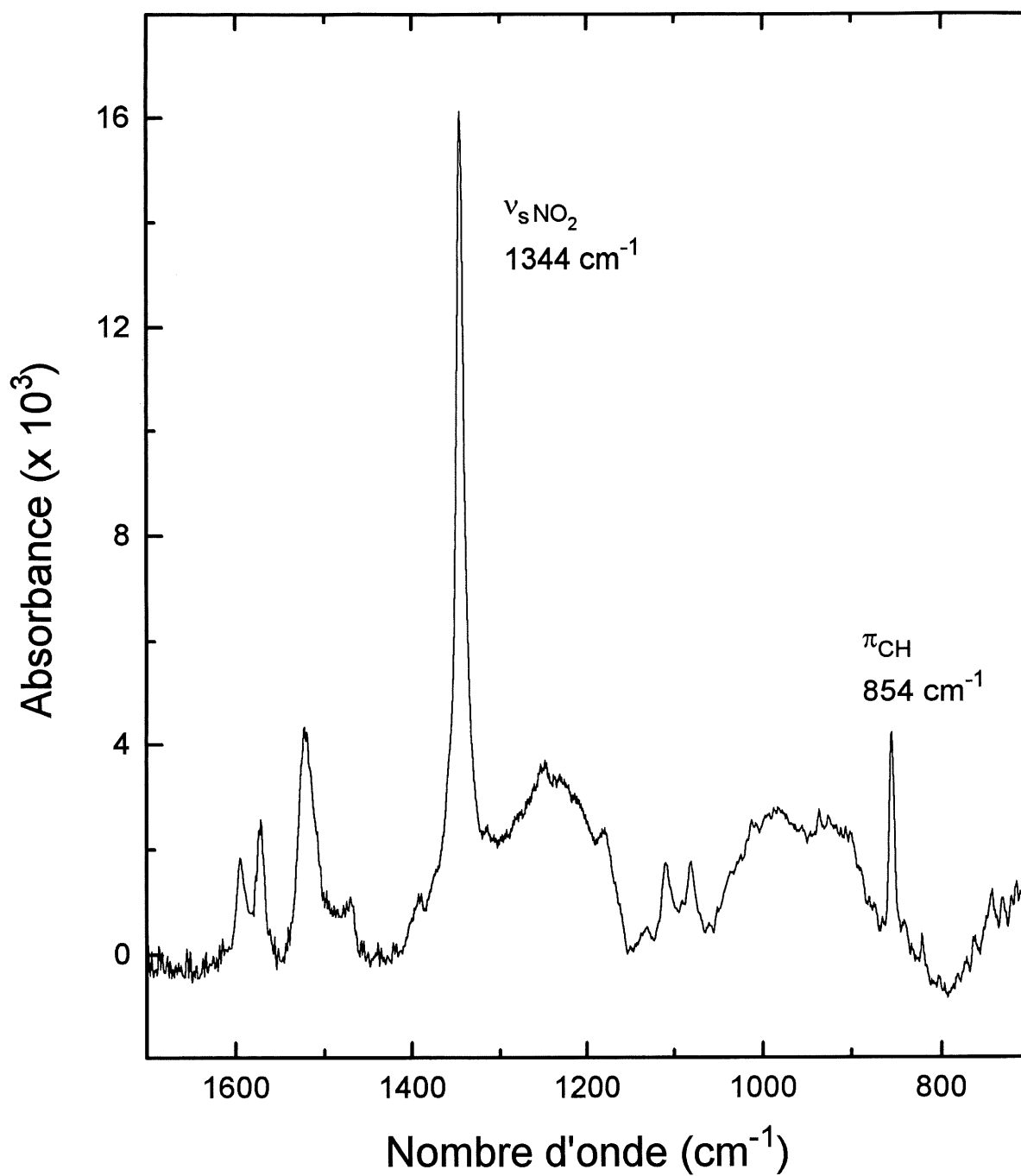
## CHAPITRE 6

### RÉSULTATS ET DISCUSSION : LES MOLÉCULES FONCTIONNALISÉES

#### 6.1 Le *p*-nitrothiophénol (PNTp)

La molécule de PNTp a été sélectionnée pour les études d'impacts électroniques de basses énergies, premièrement, en raison de sa structure aromatique afin d'établir les différences de comportement structural par rapport aux chaînes aliphatiques. Deuxièmement, son groupement  $\text{NO}_2$  qui absorbe très fortement dans l'infrarouge, favorise l'analyse de cette bande lorsqu'elle est soumise à des excitations électroniques (l'absorbance du  $\text{NO}_2$  sym est environ dix fois supérieure à l'absorbance de  $r^+$  des  $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_8$ ,  $\text{C}_{12}$  et  $\text{C}_{16}$ ). Par contre, les études effectuées sur les molécules fonctionnalisées sont encore au stade préliminaire. Par exemple, pour le PNTp, les faibles valeurs de sections efficaces obtenues (démontrées plus loin) ainsi que la complexité de la molécule ne permettent pas une compréhension aussi profonde des mécanismes de dissociations induits par les électrons que pour l'étude des alcanethiols. La figure 27 donne le spectre *ex-situ* IR du PNTp adsorbé sur Au(111)/mica avant irradiation. Les deux bandes principales analysées lors des expériences d'excitations électroniques sont le  $\text{NO}_2$  sym à  $(1344.0 \pm 0.5) \text{ cm}^{-1}$  et le  $\pi_{\text{CH}}$   $(854 \pm 0.5) \text{ cm}^{-1}$  parce qu'elles sont moins affectées par le problème des pics d'eau provenant de l'humidité de l'air (problème de purge expliqué au chapitre 2).

L'absence de la bande d'absorption à  $\sim 2550 \text{ cm}^{-1}$  pour la liaison S-H dans tous les spectres infrarouges des monocouches de PNTp confirme la chimisorption du PNTp. Généralement, la bande d'absorption infrarouge du  $\nu_a(\text{NO}_2)$  pour un nitrobenzène substitué se situe à  $(1535 \pm 30) \text{ cm}^{-1}$  et celle du  $\nu_s(\text{NO}_2)$  à  $(1345 \pm 30) \text{ cm}^{-1}$  [79]. Lorsque les positions des molécules sont aléatoires, les intensités des deux bandes  $\nu_s(\text{NO}_2)$  et  $\nu_a(\text{NO}_2)$  du PNTp doivent être environ les mêmes. En correspondance avec les attributions de Roeges *et al.* [79], la bande associée aux



**Figure 27 :** Spectre infrarouge *ex-situ* d'une monocouche de PNTP adsorbée sur Au(111)/mica avant irradiation

élongations asymétriques du N-O de NO<sub>2</sub> est observée à  $(1523 \pm 0.5) \text{ cm}^{-1}$  avec une absorbance environ cinq fois plus faible ( $\sim 3 \text{ mAbs}$ ) que l'absorbance pour la bande  $\nu_s(\text{NO}_2)$ . On observe la bande des élongations symétriques du N-O de NO<sub>2</sub> qui est très intense ( $\sim 15 \text{ mAbs}$ ). Ce qui suggère que le groupement nitro doit être orienté plutôt perpendiculaire par rapport à la surface pour que le  $\nu_s(\text{NO}_2)$  soit beaucoup plus intense que le  $\nu_a(\text{NO}_2)$ . En correspondance avec nos observations expérimentales, Chang *et al.* [34a] ont proposé récemment que les molécules aromatiques chimisorbées sur de l'or sont orientées presque perpendiculairement par rapport à la surface. De cette manière, le dipôle de transition pour  $\nu_s(\text{NO}_2)$  est orienté avec une projection large sur la normale de la surface (presque perpendiculaire à la surface). Contrairement aux molécules chimisorbées, le spectre infrarouge du PNTP solide [34b], dont les positions des molécules sont aléatoires, démontre des intensités similaires dans l'infrarouge pour le  $\nu_s(\text{NO}_2)$  et le  $\nu_a(\text{NO}_2)$ .

Le tableau 5 donne les attributions des principales bandes d'absorption infrarouges pour les différents modes du PNTP selon Futamata *et al.* [68] Quelques bandes dont les attributions sont incertaines, sont observées. À  $1590 \text{ cm}^{-1}$  et  $1572 \text{ cm}^{-1}$ . Futamata *et al.*, proposent que ces bandes sont un mélange des modes d'élongations des liaisons C-C du noyau aromatique ( $\nu_{\text{C-C}}$ ) et de déformations ("bending") en plan des C-H ( $\beta_{\text{CH}}$ ). Pour les deux bandes à  $1111 \text{ cm}^{-1}$  et  $1082 \text{ cm}^{-1}$ , Roeges *et al.* [79] propose l'élongations des liens C-N ( $1120 \text{ cm}^{-1}$ ). La présence de deux bandes est peut être due à deux orientations différentes en surface. On ne peut attribuer ces bandes avec certitude.

Il faut maintenant analyser les modifications causées par les électrons de basse énergie sur les monocouches de PNTP. Les figures 28a et 28b illustrent les diminutions des bandes d'absorption infrarouges relatives aux modes  $\nu_s(\text{NO}_2)$  à  $1344 \text{ cm}^{-1}$  et  $\pi_{\text{CH}}$  à  $854 \text{ cm}^{-1}$  en fonction de la charge cumulative à 8 eV. Les modifications induites par excitations électroniques de ces deux bandes sont observées pour toutes les expériences d'irradiation dont les énergies des électrons varient entre 3 à 12 eV.



**Tableau 9. Attributions des bandes d'absorption du spectre infrarouge *ex-situ* du *p*-nitrothiophénol avant irradiation [68]**

Modes	Symboles	Énergie ( $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ )
élongations des liaisons C-C du noyau aromatique et déformations en plan des C-H	$\nu_{\text{C-C}}$ et $\beta_{\text{CH}}$	1590, 1572
élongations asymétriques des N-O de $\text{NO}_2$	$\nu_{\text{a}} (\text{NO}_2)$	1522
élongations symétriques des N-O de $\text{NO}_2$	$\nu_{\text{s}} (\text{NO}_2)$	1344
élongations des liaisons [79] C-N	$\nu_{\text{C-N}}$	1111, 1082
déformations des C-H du noyau aromatique ("wagging")	$\pi_{\text{CH}}$	854

Pour toutes les expériences effectuées, on ne peut dire exactement si les bandes à 1572 et 1518  $\text{cm}^{-1}$  subissent des modifications et ce, pour deux raisons : 1) même après soustraction des pics d'eau, il est pratiquement impossible de distinguer quelle est la contribution de la vraie bande et celle de l'eau; 2) les signaux infrarouges avant modifications pour les spectres *in-situ* sont très faibles (de l'ordre de  $1 \text{ à } 2 \times 10^{-4}$  Abs), ainsi il est très difficile de pouvoir quantifier les modifications. Par contre, la bande située à 1590  $\text{cm}^{-1}$  (n'étant pas affectée autant par les pics d'eau) n'a jamais subi de modification pour n'importe qu'elle énergie des électrons utilisée pour irradier. Après correction des spectres (par soustraction du spectre de  $\text{H}_2\text{O}$ ), la bande à 1590  $\text{cm}^{-1}$  possède la même intensité que dans le spectre avant irradiation. Ceci démontre que

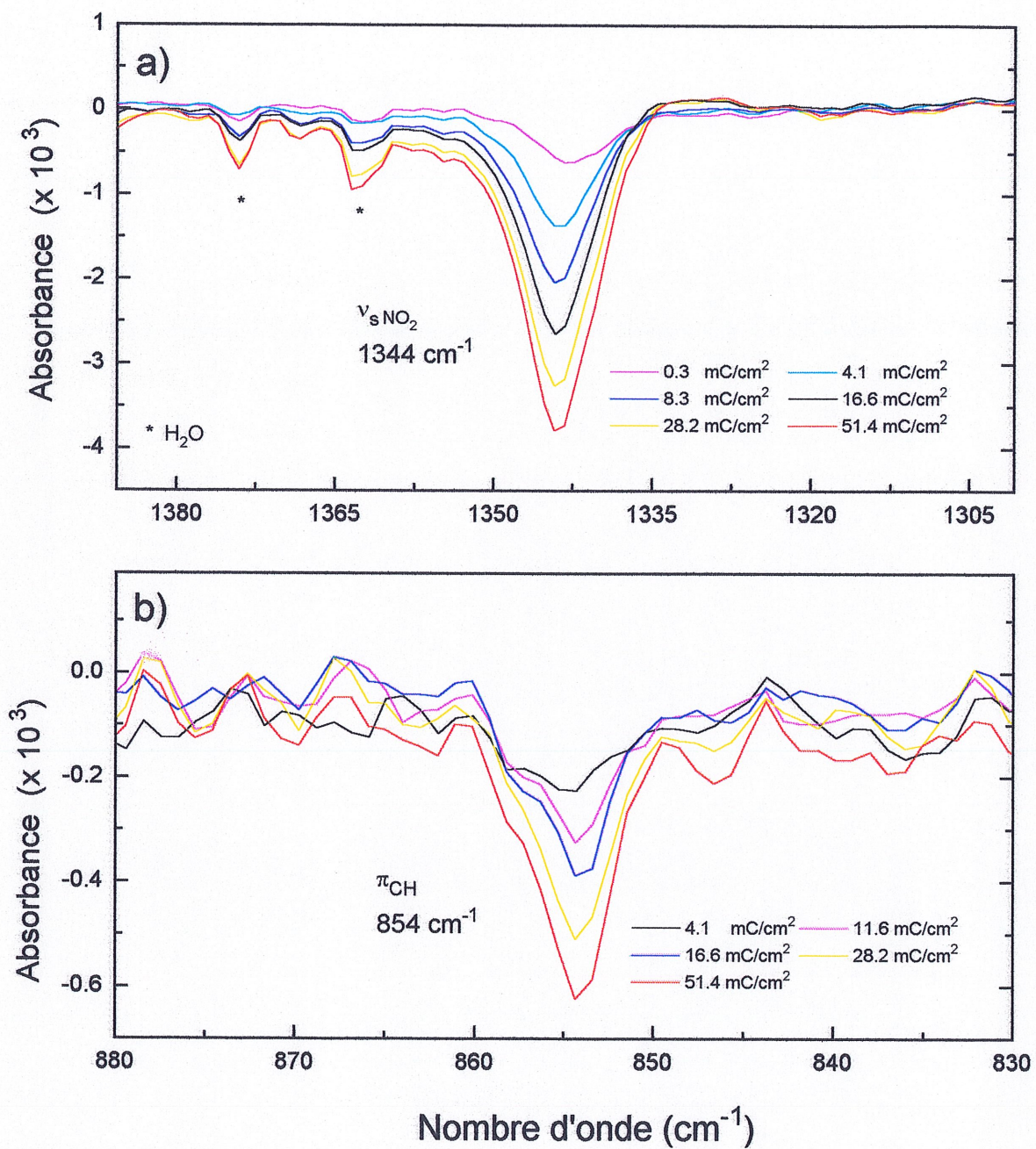
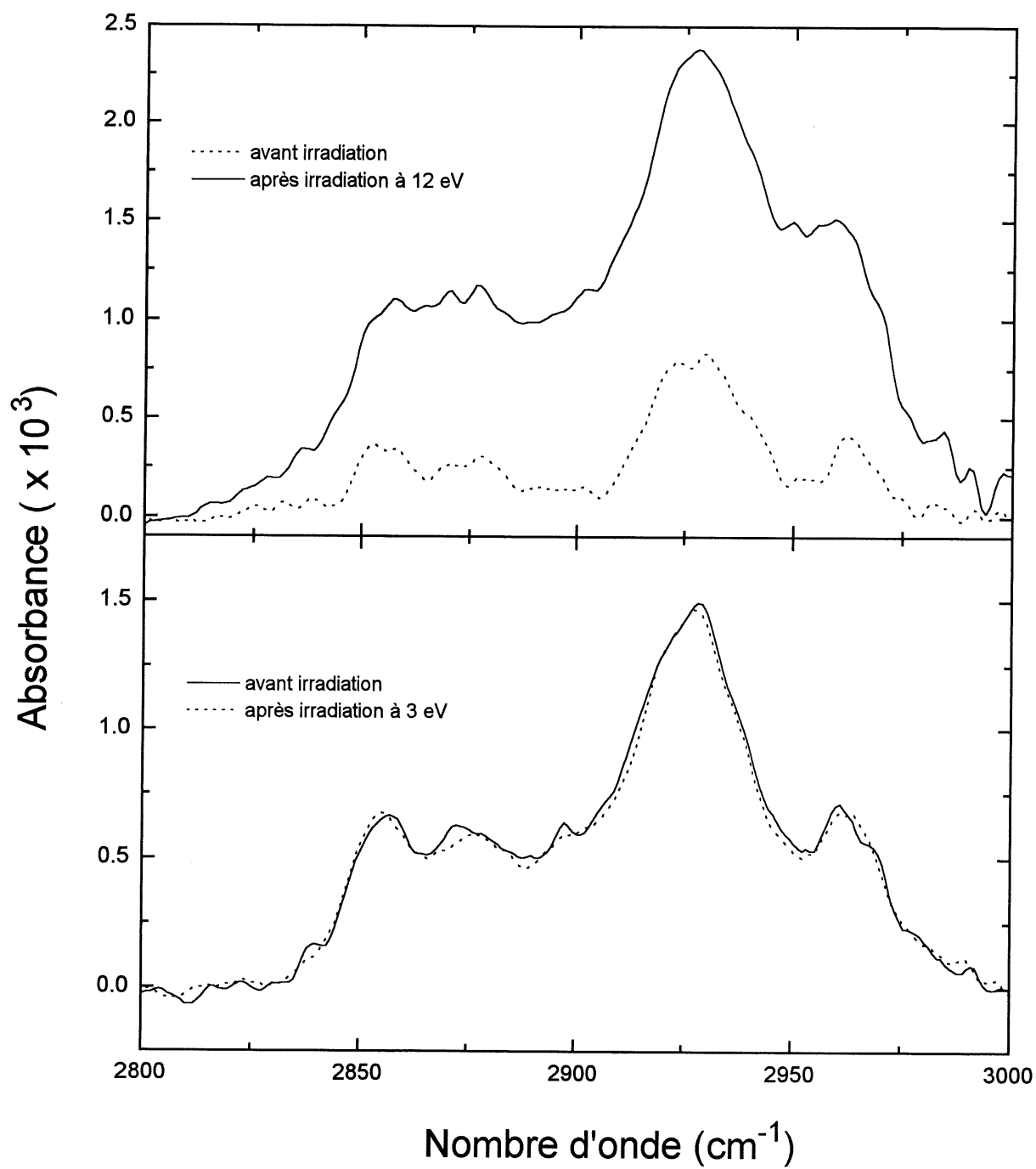


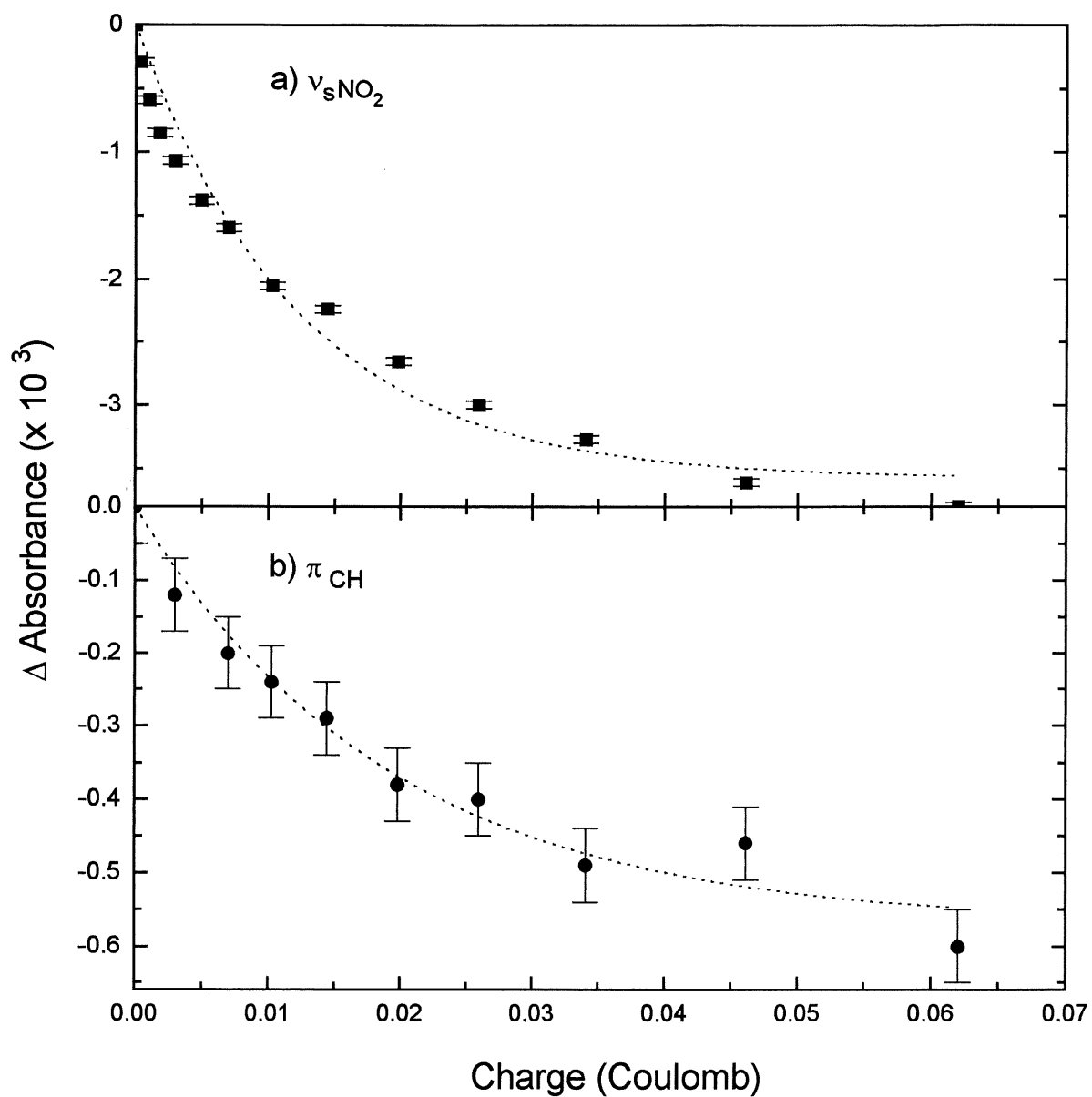
Figure 28 : Spectres infrarouges *in-situ* du PNTF par différence lors d'une irradiation à 8 eV a) perte de la bande  $\nu_{\text{sym}}(\text{NO}_2)$  b) perte infrarouge de la bande  $\pi_{\text{CH}}$



**Figure 29 :** Spectres infrarouges *in-situ* du PNTTP avant et après irradiation  
a) irradiation à 12 eV b) irradiation à 3 eV

l'excitation électronique du PNTP n'affecte probablement pas les carbones du cycle de façon significative. La région  $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  n'a subi aucune modification pour des énergies inférieures à  $(6 \pm 0.5)\text{ eV}$ . Entre 6 et 12 eV, on observe l'apparition d'une large bande entre  $2825$  et  $2975\text{ cm}^{-1}$ . La figure 29 (a et b) illustre ce comportement. Par exemple, après irradiation du PNTP à 12 eV (charge totale appliquée de 53 mC), la zone  $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  augmente considérablement comparée à l'irradiation du PNTP à 3 eV qui ne démontre aucune augmentation significative (pour une même charge totale appliquée à la surface). Cet élargissement des bandes et l'augmentation de l'absorbance démontrent un comportement semblable à celui des alcanethiols (pour des énergies des électrons supérieures à 6 eV) lorsque des défauts sont introduits dans la monocouche [36, 70]. Les bandes  $\nu_s(\text{NO}_2)$  à  $1344\text{ cm}^{-1}$  et  $\pi_{\text{CH}}$  à  $854\text{ cm}^{-1}$  sont donc les seules à pouvoir être étudiées par rapport à la dose d'électrons émise sur la surface de la monocouche de PNTP.

Les pertes d'absorbance infrarouges pour  $\nu_s(\text{NO}_2)$  (30a) et  $\pi_{\text{CH}}$  (30b) lors de l'irradiation du PNTP à 8 eV sont données en fonction de la charge cumulative appliquée sur la surface à la figure 30. Les données expérimentales démontrent le même comportement de décroissance exponentielle que les alcanethiols. On remarque sur la figure 30 que les marges d'erreurs sont plus élevées pour le  $\pi_{\text{CH}}$  ( $\pm 5 \times 10^{-5}$  Abs) que pour  $\nu_s(\text{NO}_2)$  ( $\pm 3 \times 10^{-5}$  Abs). Pour cet exemple à 8 eV, la marge d'erreur plus élevée pour  $\pi_{\text{CH}}$ , est due aux interférences provoquées par le mica (qui survient occasionnellement lorsque de petits morceaux d'or s'enlèvent suite au procédé de découpage de l'échantillon). La figure 30a semble démontrer qu'il y a des erreurs systématiques, soit d'un côté ou de l'autre de la courbe de l'équation mathématique 4.5. Par contre, cette tendance n'a pas été observée pour les autres expériences. Contrairement aux alcanethiols, le temps d'irradiation pour provoquer des déformations du PNTP est extrêmement long. Par exemple, pour l'irradiation du  $\text{C}_{16}$  à 8 eV, la bande  $r^+$  est modifiée à 95% après seulement 5 mC (expliqué à la section 5.1.1.1) tandis que pour modifier 61% de la bande  $\nu_s(\text{NO}_2)$  du PNTP irradié à 8 eV, il faut une charge totale d'environ 62 mC (ou  $51\text{ mC/cm}^2$ ). Il est ainsi évident que les sections efficaces pour la dissociation du PNTP sont



**Figure 30 :** a) Évolution de la bande  $\nu_{sym} (NO_2)$  de la monocouche de PNTTP en fonction de la charge appliquée lors d'une irradiation à 8 eV  
b) Évolution de la bande  $\pi_{CH}$  de la monocouche de PNTTP en fonction de la charge appliquée lors d'une irradiation à 8 eV

significativement plus faibles que celles de l'hexadécane-thiol ( $C_{16}$ ). Pour extraire les valeurs de sections efficaces effectives du  $\pi_{CH}$  et de  $\nu_s (NO_2)$ , les équations 4.5 à 4.7 sont donc utilisées. La figure 31 donne les résultats pour les valeurs de sections efficaces effectives pour le  $\nu_s (NO_2)$  et le  $\pi_{CH}$ . On observe la formation d'un maximum à  $(5 \pm 0.5)$  eV pour  $\nu_s (NO_2)$  de  $(2.5 \pm 0.4) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ . La largeur maximale du pic à mi-hauteur est estimée à environ 2 eV. Un minimum est observé à  $(6 \pm 0.5)$  eV. Les valeurs de sections efficaces effectives augmentent jusqu'à  $(12 \pm 0.5)$  eV sans démontrer de structure particulière. Les valeurs obtenues pour le  $\pi_{CH}$  de 6 à 12 eV adoptent le même comportement que les valeurs obtenues pour  $\nu_s (NO_2)$  mais avec des valeurs légèrement inférieures. Ce qui est intéressant dans cette étude, c'est que le mode  $\pi_{CH}$  démontre très peu d'influence pour les électrons de basses énergies à 5 eV comparé au groupement  $NO_2$ . À  $(5 \pm 0.5)$  eV, la valeur de section efficace du  $\pi_{CH}$  est de  $9.3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  (avec une erreur énorme de  $\pm 1 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$  sur la valeur de  $\sigma$ ) Puisque la limite de détection des sections efficaces est évaluée à environ  $1 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$  (selon les calculs d'incertitude des données expérimentales), cette valeur est environ 25-300 fois inférieure à la valeur du maximum pour le  $\nu_s (NO_2)$  (à l'intérieur des marges d'erreurs). Si l'énergie des électrons est bien contrôlée, il devient alors possible d'exciter et de dissocier de manière sélective les différents groupements à l'intérieur d'une même molécule organique.

**Tableau 10. Canaux de dissociations observés lors des excitations électroniques de basses énergies pour une monocouche de PNTP**

	Modes	Énergie	Maximum	Processus
1)	$\nu_s (NO_2)$ et $\pi_{CH}$	$E \geq 6 \text{ eV}$	aucun	non-résonant (probablement)
2)	$\nu_s (NO_2)$ :	$3 \text{ eV} \leq E < 6 \text{ eV}$	4-5 eV	résonant
3)	$\pi_{CH}$	$E < 5 \text{ eV}$	3 eV	résonant

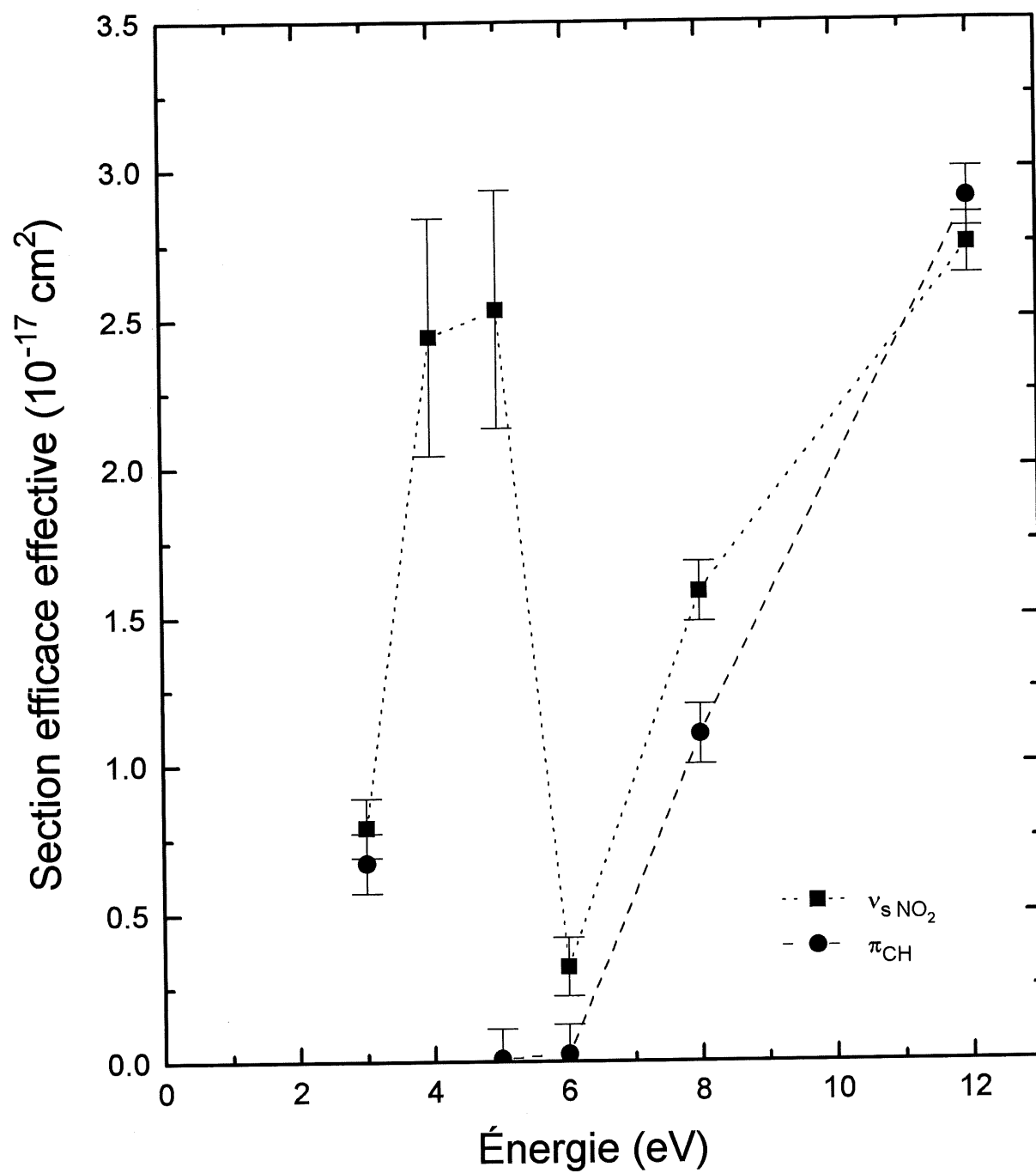


Figure 31 : Sections efficaces effectives de  $\nu_s (\text{NO}_2)$  et  $\pi_{\text{CH}}$  pour une monocouche de PNTTP en fonction de l'énergie des électrons

Malheureusement, la section efficace effective pour le  $\pi_{CH}$  à 4 eV n'a pu être calculée adéquatement en raison d'interférences provenant du mica. Par contre, on estime que cette valeur n'est pas supérieure à celle de 3 eV parce que de faibles modifications ont été obtenues en analysant les spectres avant et après irradiation (comparé à ceux de 3 eV). Les expériences en bas de 3 eV n'ont pu être effectuées car le courant disponible du canon à électrons était insuffisant. En observant la figure 31, on constate que la molécule de PNTP comporte un minimum de trois canaux distincts de dissipation de l'énergie.

Le tableau 6 donne les énergies spécifiques reliées aux pertes des modes vibrationnels du PNTP. Pour les canaux 2 et 3, la présence de structure permet de supposer la présence d'un processus résonant d'attachement dissociatif des électrons. Le seuil en énergie n'a pu être déterminé avec précision parce que les expériences n'ont pas été effectuées en bas de 3 eV. Afin d'expliquer les valeurs faibles de sections efficaces effectives obtenues par rapport à celles de certains alcanethiols, on utilise la théorie de l'amortissement de l'état excité en présence du métal. Pour le PNTP, le site excité se situe très près du substrat métallique. En considérant que les molécules sont presque perpendiculaires à la surface, l'épaisseur approximative de la monocouche de PNTP est de l'ordre de 9-10 Å. Cette épaisseur est comparable à celles du  $C_4$  et du  $C_8$ . On estime donc que l'état excité anionique formé lors du processus de DEA est amorti de façon  $d^{-3}$ , selon le processus d'interaction à longue portée prédit par Avouris et al. [42]. Contrairement à  $C_4$  où aucune modification des C-H n'a pu être observée suite à l'irradiation de basse énergie, les modifications pour  $\nu_s(NO_2)$  se distinguent mieux en raison du grand signal infrarouge initial. Les modifications du  $\pi_{CH}$  sont plus difficiles à quantifier pour deux raisons : 1) son intensité initiale en absorbance est très faible dans l'infrarouge (environ  $5 \times 10^{-4}$  Abs); 2) en raison des interférences qui peuvent provenir du mica si l'épaisseur de l'or est inadéquate (souvent après plusieurs heures d'irradiation, de minuscules trous peuvent apparaître en raison des coupes effectuées pour préparer les échantillons); 3) les sections efficaces sont très faibles.



### 6.1.1 Comparaison entre les transitions électroniques

Existe-t-il une correspondance entre les structures obtenues des sections efficaces effectives de dissociation du PNTP et les transitions électroniques provoquées par la lumière? L'état excité anionique formé lors de la première étape du processus de dissociation DEA se situe plus bas en énergie que l'état excité neutre mais, l'intermédiaire excité anionique est quand même associé à l'état excité neutre. La meilleure comparaison que nous pouvons faire à présent est avec une molécule neutre. Ainsi, on utilisera le spectre UV-visible du nitrobenzène de la figure 32 [80] pour comparer les transitions électroniques provoquées par la lumière avec celles induites par les électrons sur le PNTP. Les molécules de PNTP et de nitrobenzène possèdent toutes deux la même symétrie  $C_{2v}$ . Le tableau 7 illustre ces transitions électroniques du nitrobenzène. Les transitions #2, #4 et #6 sont les plus probables pour expliquer les pertes dans l'infrarouge de  $\nu_s(\text{NO}_2)$  et de  $\pi_{\text{CH}}$ .

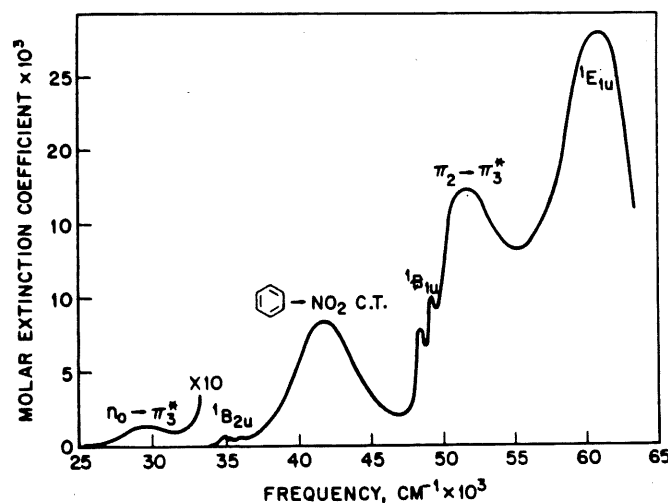


Figure 32 : Spectre d'absorption UV-visible pour le nitrobenzène [80]

La transition #1 est relative à l'excitation du groupement nitro. Elle est attribuable au passage d'un électron d'une orbitale non-liante d'un oxygène de  $\text{NO}_2$  vers une orbitale  $\pi$  antiliante. Le

seuil en énergie de ce processus non-résonant débute vers 3.1 eV et le sommet du maximum se situe à 3.6 eV. Cette transition est semblable avec les données expérimentales obtenues pour le maximum de la section efficace effective de  $\nu_s(\text{NO}_2)$  situé entre 4 et 5 eV. Puisque les expériences d'irradiations n'ont pu être effectuées pour des énergies inférieures à 3 eV, on ne peut pas affirmer avec certitude que les processus impliqués pour la dissociation du PNTP impliquent le processus de DEA. Mais, on ne peut pas non plus affirmer le contraire, étant donné la formation d'un maximum en basse énergie des électrons qui est très bien discernable. Par contre, on peut affirmer que l'excitation du PNTP est sélective à 5 eV. Le comportement des deux bandes  $\nu_s(\text{NO}_2)$  et  $\pi_{\text{CH}}$  est clairement différent (figure 31).

**Tableau 11. Transitions électroniques observées dans le spectre UV-visible du nitrobenzène [80].**

	Transitions électroniques	Fréquence ( $\text{cm}^{-1} \times 10^3$ )	Énergie (eV)
1)	$n_0 \rightarrow \pi_3^*$	29	3.6
2)	$^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$	35	4.3
3)	transfert de charge benzène $\rightarrow$ nitro	42	5.2
4)	$^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1u}$	49	6.1
5)	$\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$	52	6.4
6)	$^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{1u}$	61	7.6

La transition #2 est relative à un mélange égal entre l'excitation du noyau benzenique et du transfert de charge. Dans nos expériences, le  $\pi_{\text{CH}}$  démontre plutôt un maximum de déformation à 3 eV. La transition #3, attribuée au transfert de charge du noyau aromatique vers le groupement nitro, peut être envisagée puisque le maximum de section efficace effective pour le

$\nu_{\text{s(NO2)}}$  se situe aussi à 5 eV. La transition #5, l'excitation du groupement nitro, ne semble pas correspondre à nos données expérimentales. Cette transition semble moins probable puisqu'à 6.4 eV, les valeurs de sections efficaces effectives du  $\nu_{\text{s(NO2)}}$  sont très faibles.

Les transitions #4 (6.1 eV) et #6 (7.6 eV) représentent les excitations à l'intérieur de la boucle aromatique. Aucun maximum des sections efficaces effectives du  $\pi_{\text{CH}}$  n'est observé à 6.1 eV et à 7.6 eV. Peut être existe-t-il un maximum entre 6 et 12 eV; cependant, il faudrait effectuer d'autres expériences d'irradiations pour les énergies 7, 9, 10 et 11 eV qui n'ont pas été effectuées. Par contre, ces transitions peuvent avoir un lien direct avec les résultats obtenus si on considère que l'excitation de la boucle aromatique peut provoquer le bris du lien Au-S. Si le lien Au-S est brisé, la boucle aromatique ainsi que le groupement nitro quittent la surface à un même rythme. Effectivement, ce comportement est observé pour des énergies supérieures à 6 eV (figure 31). Les résultats des sections efficaces effectives sont environ les mêmes pour  $\nu_{\text{s(NO2)}}$  et  $\pi_{\text{CH}}$ .

Peu d'études d'excitation électronique ont été effectuées sur les composés aromatiques. Rowntree *et al.* [6] ont observé la désorption de  $\text{H}_2$  lors d'impact électronique de basse énergie d'un thiol aromatique  $[\text{Au-S-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5]$  chimisorbé sur de l'or. Le rendement de  $\text{H}_2$  débute à  $(7.5 \pm 0.5)$  eV avec un maximum très large entre 12 et 17 eV. Tout comme les alcanethiols, cette étude suggère que la dissociation procède par la voie principale de la déshydrogénation. Il faut toutefois considérer que les études de Rowntree *et al.* [6] sont moins sensibles aux fragments très lourds. Les modifications des C-H pour nos expériences débutent à une énergie un peu plus basse, 6 eV. De façon similaire aux expériences de Rowntree *et al.*, les sections efficaces effectives du  $\pi_{\text{CH}}$  augmentent jusqu'à 12 eV. On suggère donc ici que le processus de dissociations qui implique les modifications dans le spectre infrarouge du PNTP peut procéder entre-autres, par la déshydrogénation du noyau aromatique ou par le bris du lien Au-S par excitation du noyau aromatique.

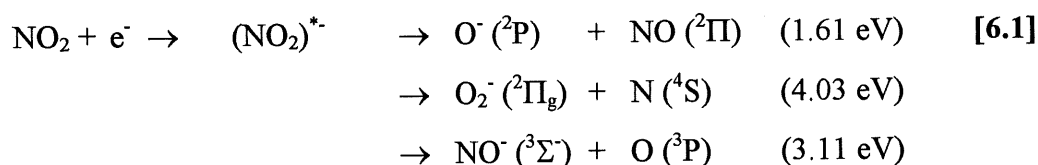
Puisque peu d'études d'excitations électroniques du PNTP sont disponibles, nous utiliserons des molécules plus petites contenant des groupements similaires au PNTP, pour fins de comparaison. Fenzlaff *et al.*[81] ont aussi étudié le processus de DEA pour le benzène et ses dérivés chlorés en phase gazeuse. Les seuls fragments anioniques détectés lors de l'excitation électronique du benzène à basse énergie sont :  $C_2H_2^-$  et  $C_6H_5^-$ . Ils n'ont pas été capables de détecter aucun autre fragment négatif additionnel (tels  $H^-$ ,  $C_2H^-$ ,  $C_4H_3^-$ ). Ils ont observé un maximum pour le fragment  $C_2H_2^-$  entre 6 et 12 eV dont le sommet se situe à 9 eV. Pour le fragment  $C_6H_5^-$ , ils ont observé un maximum entre 7 et 10 eV dont le sommet se situe tout près de 8 eV.

Considérons la perte du fragment  $C_6H_5^-$  par rapport à nos expériences. Est-ce qu'un fragment similaire pourrait être formé dans nos expériences d'irradiation (ex.:  $S-C_6H_4-NO_2$ )? Cela implique donc que les pertes relatives à la boucle aromatique doivent avoir le même rythme que les pertes associées au groupement nitro. Comme discuté précédemment, on remarque à la figure 31 que les valeurs de sections efficaces effectives de  $\nu_s(NO_2)$  et du  $\pi_{CH}$  se suivent de très près (entre 6 et 12 eV). De plus, on observe des augmentations dans les régions 2800-3000  $cm^{-1}$  (figure 29) pour des énergies supérieures à 6 eV qui pourraient être à l'origine de défauts induits dans la couche lors des bris Au-S. Ces observations permettent d'envisager la possibilité du bris du lien le plus faible Au-S. Par contre, sans une connaissance des autres procédés inélastiques à haute énergie, on ne peut pas déterminer s'il s'agit d'un processus résonant de DEA.

Considérons ensuite la possibilité de formation du fragment  $C_2H_2^-$  dans nos expériences. D'un premier point de vue, si on considère que la bande d'absorption infrarouge à 1590  $cm^{-1}$  est attribuable à  $\nu_{C-C}$ , on peut éliminer tout de suite le fragment  $C_2H_2^-$  à titre de comparaison avec nos expériences. Puisque la bande  $\nu_{C-C}$  ne démontre aucune modification suite aux irradiations, on suppose alors que le cycle aromatique n'est probablement pas ouvert. D'un autre point de vue, si la bande d'absorption infrarouge à 1590  $cm^{-1}$  est plutôt attribuable à  $\beta_{C-H}$ , alors on

pourrait peut-être supposer l'ouverture du cycle, en admettant que la formation du fragment  $C_2H_2^-$  (dont le seuil observé débute tout près de 6 eV) est à l'origine des augmentations des bandes d'absorption dans la régions  $2800-3000\text{ cm}^{-1}$  à partir de 6 eV. Dans nos expériences, les modifications dans la région  $2800-3000\text{ cm}^{-1}$  augmentent sans cesse (de 6 à 12 eV) tandis que le maximum des fragments observés dans l'étude de Fenzlaff *et al.* [81] se termine à 12 eV. En fait, d'autres procédés inélastiques à haute énergie peuvent exister et empêcher la détermination d'un maximum.

Pour le moment, aucune étude ne semble expliquer la présence d'un maximum en basse énergie pour le  $\pi_{CH}$ . Par contre, des études d'impacts électroniques du  $NO_2$  en phase gazeuse effectuées par Abouaf *et al.* [82], semblent démontrer une certaine correspondance avec nos résultats. Abouaf *et al.* ont déterminé que le processus de dissociations du  $NO_2$  est le DEA. Ils ont d'ailleurs démontré que ce processus résonant procède par trois canaux de dissociations distincts, défini par l'équation 6.1 :



Les anions  $O^-$ ,  $O_2^-$  et  $NO^-$  des trois différents canaux de dissociations ont été observés à des énergies de 1.61, 4.03 et 3.11 eV. La formation de  $O_2^-$  à 4.03 eV est en accord avec le maximum de section efficace effective observé pour le  $\nu_s(NO_2)$  du PNTP de nos études situé de 4-5 eV. Cette formation d'anions semble la plus probable compte tenu des valeurs de sections efficaces effectives qui diminuent de nouveau à 3 eV pour le  $\nu_s(NO_2)$  du PNTP. Pour vérifier si le fragment  $O^-$  est formé, il faudrait effectuer des expériences d'irradiation pour des énergies inférieures à 3 eV.

On peut conclure que les expériences d'irradiation électronique du PNTP provoquent des modifications qui peuvent être sélectives. Le point le plus important de cette étude est d'avoir établi une différence entre les comportements des différents groupements d'une même molécule. Il est donc possible ainsi d'exciter et de dissocier les molécules de façon sélective. On suppose que les modifications causées par les électrons sur le noyau aromatique procèdent soit par 1) la déshydrogénation en correspondance avec les études de Rowntree *et al.* [6]; ou 2) par le bris du lien Au-S lors de l'excitation à l'intérieur du noyau aromatique selon la transition  $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1u}$  et/ou  $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{1u}$ , puisque les pertes du  $\nu_s(\text{NO}_2)$  et du  $\pi_{\text{CH}}$  s'effectuent à un même taux pour les énergies de 6 à 12 eV dans nos expériences.

De plus, aucune évidence spectroscopique affirme l'ouverture du noyau benzénique avec certitude. Les pertes infrarouges observées relatives au groupement nitro semblent plus particulièrement attribuable à la transition  $n_0 \rightarrow \pi_3^*$  (qui semble la plus probable en excluant les transitions attribuables au transfert de charge). On suggère que le maximum des sections efficaces effectives  $\nu_s(\text{NO}_2)$  du PNTP entre 4 et 5 eV peut être relié avec la formation de  $\text{O}_2^-$  à 4.03 eV, observée par Abouaf *et al.* [82] selon le procédé de DEA pour  $\text{NO}_2$ . Il n'est pas possible d'affirmer la présence d'une structure entre 7 et 12 eV, il faudrait alors effectuer d'autres expériences d'irradiation pour couvrir toutes les énergies. Il serait aussi intéressant d'effectuer l'irradiation du PNTP pour des énergies inférieures à 3 eV pour vérifier si des modifications peuvent être induites par les électrons.

## 6.2 Acide mercaptohexadécanoïque

La molécule d'acide mercaptohexadécanoïque a été sélectionnée pour vérifier si une autre sélectivité des modifications induites par les électrons pouvait exister. Malheureusement, les spectres infrarouges *ex-situ* des monocouches d'acide n'ont démontré aucun signal assez intense de la bande acide dans l'infrarouge pour être utilisées pour les expériences d'irradiation.

## CONCLUSION

L'irradiation des monocouches organiques provoque des modifications de surface. Ce travail a permis d'observer et de quantifier les dommages induits par les électrons de basses énergies (0-20 eV). Les expériences effectuées démontrent que les dissociations observées sont le résultat de processus résonants DEA. Le processus principal impliqué lors des dissociations est la déshydrogénation.

Les résultats des valeurs de sections efficaces effectives de dissociation du groupement méthyle terminal pour les alcanethiols  $C_8$ ,  $C_{12}$  et  $C_{16}$  ont démontré une même dépendance en énergie à 10 eV. Les modifications pour toutes les monocouches d'alcanethiols sont préférentiellement localisées à l'interface monocouche/vide. De plus, l'augmentation de la longueur de chaîne chez les alcanethiols favorise les modifications (du groupement méthyle) induites par les électrons. Les faibles modifications observées pour les chaînes plus courtes sont dues à l'amortissement des états excités anioniques provoqué par la présence du métal. Deux modèles d'estimés de temps de vie de désexcitation ont été utilisés pour expliquer ce comportement de "quenching" : 1) estimé selon les taux relatifs de "quenching" dipolaires; 2) estimé selon les valeurs expérimentales de sections efficaces effectives. Les molécules d'alcanethiols chimisorbées sur un substrat d'or possèdent un temps de vie de désexcitation de 3-10 fs, ce qui est nettement plus court que le temps de vie de désexcitation du méthane en phase gazeuse, 26 fs. Lorsque  $\tau_q$  compétitionne avec le temps de vie de dissociation  $\tau_c$  ( $\tau_q \leq \tau_c$ ), les probabilités de dissociation diminuent. Cette explication rationnelle explique pourquoi aucune modification n'est perçue dans l'infrarouge pour le  $C_4$  dans ces études.

Même si les alcanethiols chimisorbés possèdent des probabilités de dissociations limitées par les temps de vie de désexcitation qui sont très courts, les résultats ont démontré que les modifications induites par les électrons pour une énergie de 10 eV sont supérieures aux

dommages provoqués à 2 keV en calculant l'énergie totale déposée dans la couche (électron/cm<sup>2</sup> x eV/électron) [38]. On ne peut suggérer l'utilisation d'une énergie de 10 eV pour les applications de la lithographie par faisceau d'électrons en raison du faisceau qui est trop fin. Le problème le plus fréquemment rencontré lors de processus de lithographie par faisceau d'électrons à haute énergie est la rétrodiffusion des électrons secondaires (basse énergie). Ainsi, ces études peuvent être utilisées dans le but de développer des polymères qui résistent aux électrons de basse énergie.

Cette étude représente la première interprétation des dissociations dynamiques des monocouches autoassemblées. Le point le plus important de cette étude est d'avoir observé et caractérisé des canaux spécifiques de dissociation pour chaque groupement moléculaire, grâce à l'infrarouge. Par exemple, pour le PNTP, en contrôlant bien l'énergie des électrons, il est dorénavant possible d'exciter et de dissocier de manière sélective les différents groupements à l'intérieur d'une même molécule organique.

En terminant, il est important de tenir compte de l'influence du substrat métallique qui contribue à diminuer les valeurs de sections efficaces. Ainsi, on suggère quatre propositions de recherche pour améliorer la compréhension des modifications induites sur les monocouches. Tout d'abord : 1) l'utilisation des molécules de longueurs variées de nitroalcanethiol (dont le groupement NO<sub>2</sub> est situé à l'interface film/vide) pour l'étude des temps de vie permettrait d'établir des estimés beaucoup plus précis puisque le signal du groupement nitro est environ dix fois supérieur à celui des alcanethiols; 2) ajouter à la molécule de PNTP une chaîne d'alcane pour l'éloigner du métal [Au-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NO<sub>2</sub>]. En gardant un nombre de CH<sub>2</sub> fixe, on pourrait effectuer des études similaires à celles effectuées sur le PNTP mais en obtenant probablement des valeurs de sections efficaces de dissociation beaucoup plus grandes; 3) ajouter deux groupements méthylènes entre le soufre et la boucle aromatique afin de vérifier si la transition  $\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$  est assez forte pour briser le lien C-C des méthylènes; 4) on suggère dernièrement l'utilisation d'un substrat semi-conducteur afin de minimiser le taux de relaxation non-radiatif induit par le substrat métallique sur les états excités anioniques.



## BIBLIOGRAPHIE

1. L. G. Christophorou, Electron-Molecules Interactions and Their Applications, Academic Press inc., Orlando, Vol. 1 (1984)
2. H. Sambe, D.E. Ramaker, M. Deschenes, A.D. Bass et L. Sanche, Phys. Rev. Lett., 64, 523 (1990)
3. L. Sanche, Comm. At. Mol. Phys., 26, 321 (1991)
4. P. Rowntree, L. Parenteau. L. Sanche, J. Phys.Chem., 95, 4902 (1991)
5. A.A. Aquino, C.P.A. Mulcahy et T.S. Jones, Chem. Phys. lett, 252, 159 (1996)
6. P. Rowntree, P.-C. Dugal, D. Hunting, L. Sanche, J. Phys.Chem., 100, 4546 (1996)
7. J.M. Behm, K.R. Lykke, M.J. Pellin, J.C. Hemminger, Langmuir, 12 , 2121 (1996)
8. American Chemical Society Symposium Series 487, Biosensors and Chemical Sensors, P.G. Edelman et J. Wang, Washignton, DC 1992
9. American Chemical Society Symposium Series 403, Chemical Sensors and Microinstrumentation, R.W. Murray, R.E. Dessy, W.R. Heineman, J. Janata et W. R. Seitz, Washignton, DC 1989
10. J. Janata, Principles of Chemical Sensors, Plenum Press, New-York et Londres, 1989

11. X.-D. Xiao, G.-Y. Liu, Charych, M. Salmeeron, *Langmuir* , 11, 1600 (1995)
12. J. T. Woodward, A. Ulman, D.K. Schwartz, *Langmuir* , 12, 2626 (1996)
13. J. Sagiv, *J. Amer.Chem. Soc.*, 102, 92 (1980)
14. S. Heid et F. Effenberger, *Langmuir*, 12, 2118 (1996)
15. R. Vaidya, R.J. Simonson, J. Cesarano III, D. Dimos et G.P. López, *Langmuir*, 12, 2830 (1996)
16. R.G. Nuzzo et D.L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 4481 (1983)
17. C.D. Bain, E.B. Troughton Y.-T. Tao, J. Evall, G.M. Whiteside et R.G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 321 (1989)
18. M.D. Porter, T.B. Bright, D.L. Allara et C.E.D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 3559 (1987)
19. R.G. Nuzzo, L.H. Dubois et D.L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 558 (1990)
20. I. Rubinstein, S. Steinberg, Y. Tor, A. Shanzer et J. Sagiv, *Nature*, 332, 426 (1988)
21. G.M. Whiteside et P.E. Laibinis, *Langmuir*, 6, 87 (1990)
22. C.E.D. Chidsey, D.N. Loiacono, *Langmuir*, 6, 709 (1990)
23. C.E.D. Chidsey, G.-Y. Liu, P. Rowntree et G. Scoles, *J. Chem. Phys.*, 91, 4421 (1989)

24. C.D. Bain et G.M. Whiteside, J. Am.Chem., 111, 7164 (1989)
25. L. Strong et G.M. Whiteside, Langmuir, 4, 546 (1988)
26. A.J. Ulman, Mat Ed., 11, 205 (1989)
27. K.R. Stewart, G.M. Whiteside, H.P. Godfried et I.F. Silvera, Surf. Sci., 57, 1381 (1986)
28. E.B. Troughton, C.D. Bain, G.M. Whiteside, R.G. Nuzzo et D.L. Allara et M.D. Porter, Langmuir, 4, 365 (1988)
29. X.-M. Zhao, J. L. Wilbur et G.M. Whitesides, Langmuir, 12, 3257 (1996)
30. C.E.D. Chidsey, Science, 251, 919 (1991)
31. D.E. Weisshaar, B.D. Lamp et M.D. Porter, J. Amer. Chem. Soc., 114, 5860 (1992)
32. G.-Y. Liu, The Structure of n-Alkanethiol Monolayers Self-Assembled on Gold Studied by Low Energy Helium Diffraction, Dissertation de doctorat, Université de Princeton, 1992
33. J. Kang et P. A. Rowntree, Langmuir, 12, 11, 2813 (1996)
34. a) S.-C. Chang, I. Chao et Y.-T. Tao, J. Am. Chem Soc, 116, 6792 (1994)  
b) C.J. Pouchet, The Aldrich Library of Infrared Spectra, 3<sup>e</sup> édition, Aldrich Chemical Company, Wisconsin, 810 B (1981)
35. K.D. Truong et P.A. Rowntree, J. Phys. Chem., 100, 51, 19917 (1996)

36. A.N. Parikh, D.L. Allara, J.Chem. Phys., 96 , 927 (1992)
37. a) H. Sellers, A. Ulman, Y. Shnidman et J.E. Eilers, J. Amer. Chem. Soc., 115, 9389 (1993)  
b) W.S. Crane et H. Beall, Inorg. Ch. Ac., 31, L469 (1978)
38. K. Seshadri, K. Froyd, A.N. Parikh, D.L. Allara, M.J. Lercel et H.G. Craighead, J. Phys. Chem., 100, 15900 (1996)
39. T. Gaumann, S. Rappoport et A. Ruft, J. Phys. Chem., 76, 3851 (1972)
40. L.G. Christophorou et J.A.D. Stockdale, J. Chem. Phys., 48, 5, 1956 (1968)
41. L. G. Christophorou, Atomic and Molecular Radiation Physics, Wiley and Sons, Belgique, 1971
42. P. Avouris et B. N. J. Persson, J. Phys Chem., 88 , 837 (1984)
43. Y. J. Chabad, Surface Science Reports : Surface Infrared Spectroscopy, Elsevier science, North Holland, Vol.8, no 5-7, 1988
44. S. A. Francis et A. H. Ellison, J. Opt. Soc. Am., 49, 131 (1959)
45. R.G. Greenler, J. Vac. Sci. Tech, 12, 1410 (1975)
46. M. B.Robin, Higher Excited States of Polyatomic Molecules, Academic Press inc., N.-Y. et Londres, Vol. 1, 1974

47. H. Sambe et D.E. Ramaker, Physical Review A, 40,7, 3651 (1989)
48. P. Rowntree, L. Parenteau et L. Sanche, J. Chem. Phys., 94, 12, 8570 (1991)
49. T.F. O'Malley, Phys. Rev. 150, 14 (1966)
50. M. Tronc, S. Goursad, R. Azria et F. Fiquet-Fayard, J. Physique, 34, 381 (1973)
51. P. Rowntree, H. Sambe, L. Parenteau et L. Sanche, Physical Review B, 47, 8, 4537 (1993)
52. J. Hautman et M.L. Klein, J. Chem. Phys., 91, 4994 (1989)
53. M. Michaud et L. Sanche, J. El. Spectr. Rel. Phen., 51, 237 (1990)
54. B. N. J. Persson, P. Avouris, , J. Chem. Phys., 79 , 5156 (1983)
55. S. Margenau, Review of Modern Physics, 11, 3 (1939)
56. R. R. Chance, A. Prock, R. Silbey, Adv. Chem. Phys. 37, 1 (1978)
57. B. N. J. Persson, N. D. Lang, Physical Review B, 26, 5409 (1982)
58. C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 4<sup>e</sup> édition, John Wiley and Sons, N.-Y., 1971, p.269-277
59. N.A . Makarovskii et I.N. Shklyareskii, Physical Optics, 77, 4, 577 (1994)

60. I.N. Shklyareskii, N.A. Makarovskii, A.P. Ovcharenko et L.M. Letyaga, Material IV Mezhdunarodnoi Konferentsii Fizika Tehnologiya Tonkikh Plenok (Proc. 4th Int. Conf. on the Physics and Technology on Thin Films), Ivano-Frankovsk, 1993, p217
61. A. Campion, A.R. Gallo, H. J. Robota, P.M. Whitmore, Chem. Phys. Lett., 78, 447 (1980)
62. P.M. Whitmore, H. J. Robota, C.B. Harris, J. Chem. Phys., 77, 1560 (1982)
63. R. Rossetti, L. E. Brus, J. Chem. Phys., 76, 1146 (1982)
64. A. P. Alivisatos, D. H. Waldeck, C. B. Harris, J. Chem. Phys., 82, 541 (1985)
65. NICOLET, Magmna-IR : installation et service, Madoson (WI), décembre 1992
66. J.A. DeRose, T. Thundat, L.A. Nagahara et S.M. Lindsay, Surf. Sci., 256, 102 (1991)
67. K.D. Truong et P.A. Rowntree, en préparation
68. M. Futamata, J. Phys. Chem., 99, 11901 (1995)
69. P.W. Atkins, Physical Chemistry, 4<sup>e</sup> édition, W.H. Freeman and company, N.Y., 1990, p.501
70. F. Bensebaa, T.H. Ellis, J. Vac. Sci. Technol., A 13, 1331 (1995)
71. Y. Li, J. Huang, R.T. McIver Jr et J.C. Hemminger, J. Amer. Chem. Soc., 114, 2428 (1992)

72. E. Delamarche, B. Michel, H. Kang et Ch. Gerner, *Langmuir*, 10, 4103 (1994)
73. B.A. Lombos, P.Sauvageau, C. Sandorfy, *J. Mol. Spec.*, 24, 253 (1967)
74. H. Hotop et W.C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 14, 731 (1985)
75. U. Tokeshi, K. Nakashima et T. Ogawa, *Chem. Phys.*, 203, 257 (1996)
76. J. Pacanasky et M. Dupuis, *J. Chem. Phys.*, 98, 4276 (1978)
77. J. Pacanasky, G.P. Gardini et J. Bargon, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 2665 (1976)
78. J. Pacanasky et B. Schrader, *J. Chem. Phys.*, 78, 1033 (1983)
79. N.P.G. Roeges, *A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectra of Organic Structures*, John Willey and Sons, England, 1994, pp250-254
80. M. B.Robin, *Higher Excited States of Polyatomic Molecules*, Academic Press inc., N.-Y. , San Francisco et Londres, volume 2, 1975, p.252
81. H.-P. Fenzlaff et E. Illenburger, *Int Journ Mass Spec and Ion Processes*, 59, 185 (1984)
82. R. Abouaf, R. Paineau, F. Fiquet-Fayard, *J. Phys B.*, 9, 2, 303 (1976)